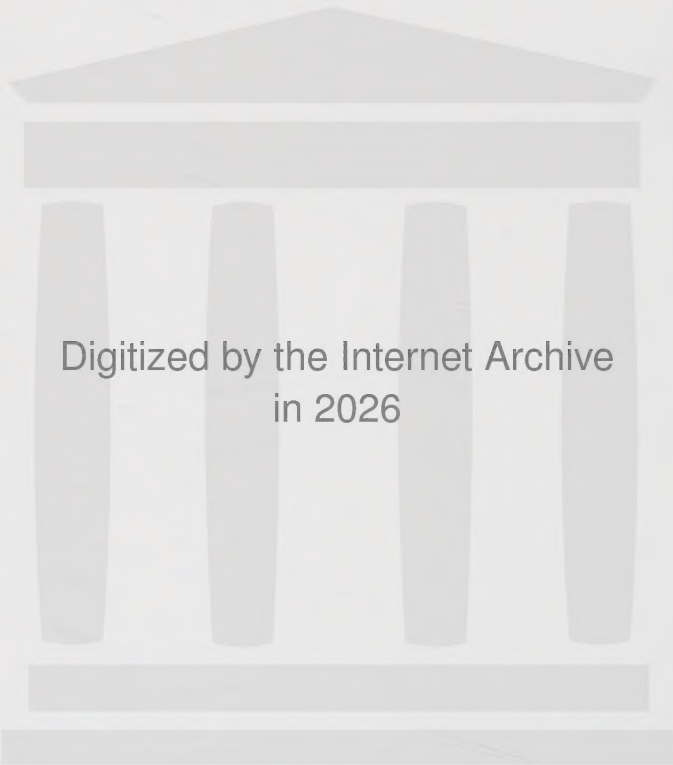


Untersuchungen an SiO_2 – Oberflächen

Klaus Janßen

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNGEN

AN SiO_2 - OBERFLÄCHEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Klaus Janßen

München 1975



1. Berichterstatter: Professor Dr. H.-P. Boehm
2. Berichterstatter: Professor Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 10. 1975

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Professor Dr. H.-P. Boehm in der Zeit vom November 1970 bis August 1975 ausgeführt.

Herr Professor Dr. H.-P. Boehm stand mir stets mit wertvollen Ratschlägen bei der experimentellen Ausführung und der Niederschrift dieser Arbeit zur Seite. Dafür gilt ihm mein besonderer Dank.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Problemstellung	7
3. Beschreibung der untersuchten Substanzen	8
4. Quantitative Bestimmungsmethoden ober- flächenständiger Silanolgruppen (Literaturübersicht)	9
4.1. Bestimmung des Glühverlustes	9
4.2. Umsetzung mit Thionylchlorid	9
4.3. Umsetzung mit Diboran	10
4.4. H-D-Austausch	10
4.5. IR-Spektroskopie	12
4.6. Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid . . .	12
5. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff	14
5.1. Durchführung	14
6. Messung der spezifischen Oberflächen . .	23
6.1. Adsorptionsmethoden	23
6.1.1. Stickstoffadsorption und Auswertung nach BET	24
6.1.1.1. Durchführung	26
7. OH-Flächendichten der Aerosile in Ab- hängigkeit von der Entgasungstemperatur	29
7.1. Thermische Dehydratisierung und Dehydro- xylierung	29
7.1.1. Durchführung	30
7.1.2. Ergebnisse	30
7.2. Spezifische Oberflächen	32
7.2.1. Durchführung der Messungen	32
7.2.2. Ergebnisse	32

7.3.	Berechnung der OH-Flächendichten	33
7.4.	Zusammenfassung, Diskussion	34
8.	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	36
8.1.	Allgemeine Übersicht	36
8.1.1.	Wellenzahlenbereich von 1450 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}	36
8.1.2.	Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 8000 cm^{-1}	40
8.2.	Aufnahme quantitativ auswertbarer Spektren zwischen 2500 cm^{-1} und 4000 cm^{-1}	40
8.2.1.	Spektren von Aerosil in CCl_4	42
8.2.1.1.	Durchführung	45
8.2.1.1.	Auswertung	50
8.2.1.3.	Ergebnisse	53
8.3.	Zusammenfassung	58
9.	Umsetzung mit Trichlorsilan	61
9.1.	Durchführung	63
9.1.2.	Probenvorbereitung, Umsetzung	63
9.1.3.	Chloridbestimmung	66
9.1.4.	Si-H-Bestimmung	67
9.1.5.	Reaktionsschemata	68
9.2.	Ergebnisse	70
9.3.	Diskussion	72
10.	Halogenierung der Silanolgruppen	81
10.1.	Chlorierung mit reinem Thionylchlorid .	82
10.1.1.	Chlorierung mit reinem Thionylchlorid in flüssiger Phase, Durchführung	83
10.1.1.	Ergebnisse	84
10.1.2.	Chlorierung mit reinem Thionylchlorid in der Gasphase	87
10.1.2.1.	Durchführung	88
10.1.2.2.	Ergebnisse	89
10.1.3.	Zusammenfassung, Diskussion	91
10.2.	Chlorierung mit Schwefelchloriden . . .	96
10.2.1.	Durchführung	97
10.2.2.	Ergebnisse	98

10.2.3.	Zusammenfassung	99
10.3.	Chlorierung mit Phosgen	100
10.3.1.	Durchführung, Ergebnisse	101
10.3.2.	Zusammenfassung	103
10.4.	Chlorierung mit Tetrachlorkohlenstoff .	104
10.4.1.	Durchführung, allgemein	105
10.4.1.1.	Chlorierung mit Tetrachlorkohlenstoff im Autoklaven, Ergebnisse	106
10.4.1.2.	Chlorierung mit Tetrachlorkohlenstoff in der Gasphase, Ergebnisse	109
10.4.1.3.	Chlorierung mit Tetrachlorkohlenstoff im Soxhlet-Extraktor, Ergebnisse	110
10.4.2.	Zusammenfassung, Diskussion	111
10.5.	Umsetzung mit Acetylchlorid	113
10.5.1.	Durchführung, Ergebnisse	113
10.6.	Zusammenfassung 10.2. - 10.5.	114
10.7.	Chlorierung mit Thionylchlorid in Lewis- basen	115
10.7.1.	Chlorierung mit Thionylchlorid in tertiären Aminen	116
10.7.1.1.	Durchführung, Ergebnisse	117
10.7.2.	Chlorierung mit Thionylchlorid in Benzol	117
10.7.2.1.	Durchführung	118
10.7.2.2.	Ergebnisse	119
10.7.2.3.	Zusammenfassung, Diskussion	119
10.8.	Fluorierungsreaktionen	121
10.8.1.	Fluorierung mit Fluorwasserstoff	121
10.8.1.1.	Fluorierung mit Fluorwasserstoff in der Gasphase, Ergebnisse	122
10.8.1.2.	Fluorierung mit Fluorwasserstoff in Diäthyläther	122
10.8.1.2.1.	Durchführung	123
10.8.1.2.2.	Ergebnisse	124
10.8.1.2.3.	Zusammenfassung	125
10.8.1.3.	Fluorierung mit Fluorwasserstoff in Pyridin	125
10.8.1.3.1.	Durchführung	125

10.8.1.3.2.	Ergebnisse	126
10.8.1.3.3.	Zusammenfassung	126
10.8.2.	Fluorierung mit NH_4F in Lewisbasen, Ergebnisse	127
10.8.3.	Fluorierung mit Schwefeltetrafluorid . .	127
10.8.3.1.	Durchführung	128
10.8.3.2.	Ergebnisse, Diskussion	129
10.8.4.	Fluoridbestimmung	131
10.8.4.1.	Durchführung	131
10.8.5.	Zusammenfassung der Fluorierungsversuche	132
11.	Umsetzung mit Alkoholen	134
11.1.	Umsetzung mit Methanol	136
11.1.1.	Durchführung	136
11.1.2.	Ergebnisse	138
11.1.3.	Zusammenfassung, Diskussion	140
11.2.	Umsetzung mit Äthylenglykol	142
11.2.1.	Durchführung	143
11.2.2.	Ergebnisse	145
11.2.3.	Zusammenfassung, Diskussion	147
11.3.	Umsetzung mit Cyclohexanol	149
11.3.1.	Durchführung	149
11.3.2.	Ergebnisse, Diskussion	151
12.	Behandlung mit Cyclohexen	153
12.1.	Durchführung	153
12.2.	Ergebnisse	154
13.	Kohlenstoffbestimmung	155
14.	Versuche zur Überführung von Si-Cl in Si-H-Gruppen	156
14.1.	Behandlung von chloriertem Aerosil mit Monosilan	159
14.1.1.	Eigenschaften des Monosilans	160
14.1.2.	Durchführung	161
14.1.3.	Ergebnisse	162
14.1.4.	Zusammenfassung	163

14.2.	Behandlung von chloriertem Aerosil	
	mit atomarem Wasserstoff	164
14.2.1.	Durchführung	165
14.2.2.	Ergebnisse	170
15.	Zusammenfassung aller durchgeführten	
	Untersuchungen	173

LITERATURVERZEICHNIS

1. Einleitung

Bei allen festen Modifikationen des Siliziumdioxids mit Ausnahme des bei sehr hohen Drücken darstellbaren Stishovits mit Rutilgitter bildet ein Netzwerk von über die Sauerstoffatome miteinander verknüpften SiO_4 -Tetraedern das Gerüst des Festkörpers. Unterschiede zwischen verschiedenen SiO_2 -Formen bestehen in der Anordnung der SiO_4 -Tetraeder zueinander, in den Si-O-Si-Bindungswinkeln und -längen. Bei den kristallinen Modifikationen variieren die durch Fourier-Analysen von Röntgenbeugungsdiagrammen ermittelten Si-O-Bindungslängen zwischen $1,54 \text{ \AA}$ und $1,64 \text{ \AA}$ und die Bindungswinkel am Brückensauerstoff zwischen 142° und 155° (1,2).

Bei Abbruch des Si-O-Raumnetzes in einer beliebigen Ebene, also auch an der Festkörperoberfläche, entstehen freie Valenzen, die sich durch Anlagerung von Fremdatomen oder, unter Deformation des oberflächennahen Gitters, gegenseitig absättigen können. Im letzteren Fall wird die Verzerrung des Raumnetzes an und nahe der Oberfläche umso ausgeprägter und damit energetisch anspruchsvoller, je mehr die Zahl der unter Absättigung freier Valenzen neu geknüpften Bindungen zunimmt. Daraus folgt, daß sich - wenn überhaupt - stets nur ein Teil der freien Valenzen an neu gebildeten Festkörperoberflächen gegenseitig, der Rest aber durch Chemisorption von Fremdatomen oder -molekeln aus dem umgebenden Medium abgesättigt wird.

Unter normalen Bedingungen tragen die Oberflächen aller festen Siliziumdioxidmodifikationen an Si-Atome gebundene OH-Gruppen, durch die die freien Valenzen des Si-O-Si-Netzwerkes abgesättigt sind. Diese Hydroxylgruppen können aus dem Entstehungsprozeß der Kieselsäure selbst stammen, z.B. bei der Fällung von Silicagel aus wäßrigen Alkalisilikatlösungen, oder durch Chemisorption von Wasser an die bereits vorhandene, nicht abgesättigte Oberfläche des Fest-

körpers entstanden sein.

Die Existenz von OH-Gruppen auf der Oberfläche war schon 1934 von Hofmann (3) für Schichtsilikate und später von Kiselev und Carmann (4) für reines amorphes SiO_2 postuliert worden und wurde danach durch eine Vielzahl chemischer und infrarotspektroskopischer (5-19) Untersuchungen bestätigt.

Die Polarität und Reaktivität der in der Literatur üblicherweise (aber nicht völlig korrekt, weil hier keine Silanabkömmlinge vorliegen) als Silanolgruppen bezeichnete oberflächenständigen Si-OH-Gruppen, ihre Flächendichte (= Anzahl pro Flächeneinheit der Oberfläche; meist auf $1 \text{ nm}^2 = 100 \text{ \AA}^2$ bezogen) und ihre räumliche Anordnung zueinander bestimmen vorherrschend das Verhalten von Kieselsäuren bei chemischen und physikalischen Adsorptionsvorgängen. Von geringerer aber keineswegs zu vernachlässigender Bedeutung sind die Eigenschaften der in der Oberfläche liegenden Siloxanbrücken, >Si-O-Si< , die je nach Vorbehandlung des Materials mehr oder weniger große Winkelformationen aufweisen können und deren Reaktivität bei Chemisorptionsreaktionen entsprechend stark variiert, während ihr Physisorptionsverhalten weitgehend unspezifisch ist.

Aus diesen Tatsachen folgt, daß grundlegende Untersuchungen über die Eigenschaften von Kieselsäuroberflächen sich vor allem auf die Anzahl und Anordnung der oberflächenständigen Silanolgruppen und deren Reaktivität und daneben auf die Existenz sterisch gespannter, reaktiver Siloxanbrücken erstrecken müssen.

Für die Oberflächenstruktur amorpher Kieselsäuren wie Silicagel und Aerosil, dem Gegenstand der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen, wurden von mehreren Autoren (20-23) verschiedene Modelle entwickelt, die sich vor allem auf quantitative Silanolgruppenbestimmungen, Messungen

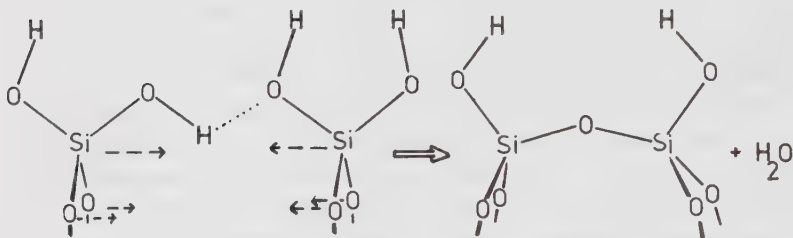
der spezifischen Oberflächen, infrarotspektroskopische Untersuchungen, thermische Dehydrationskurven und auf die Stöchiometrie von Umsetzungen mit tri- und tetrafunktionellen Reagenzien wie AlCl_3 , BCl_3 , Alkylchlorsilanen u.a. stützen.

Allen bisher entwickelten Modellen liegt die Annahme zugrunde, daß die Oberfläche amorpher Kieselsäuren derjenigen kristallinen Modifikationen ähnelt, und es wurden vor allem verschiedene Spaltflächen der natürlich vorkommenden Siliziumdioxide α - und β -Quarz (21), β -Cristobalit (20,22,23) und β -Tridymit (20) als Grundstrukturen der Oberfläche diskutiert. Da die Oberfläche amorpher Festkörper auch bei Gleichheit der grundlegenden Bauelemente (hier der SiO_4 -Tetraeder) sicher nicht in allen Einzelheiten bestimmten, wohl definierten Spaltflächen eines idealen Kristalles gleicht, stellen die genannten Modelle stets mehr oder minder grobe Näherungen an die tatsächliche Oberflächenstruktur dar.

Die zwangloseste Übereinstimmung mit der Mehrzahl des bisher gesammelten Befunde zeigt das von J.B. Peri (23) 1968 veröffentlichte Modell, das im folgenden zusammengefaßt dargestellt wird:

Grundstruktur der Oberfläche ist die schon früher von Iler (20) diskutierte (100)-Spaltfläche des β -Cristobalits. Die Elementareinheit dieser Fläche bildet ein Quadrat mit $7,13 \text{ \AA}$ Kantenlänge und $50,8 \text{ \AA}^2$ Inhalt, das zwei Si-Atome im Abstand von $5,0 \text{ \AA}$ enthält. Jedes dieser Siliziumatome ist bei maximal möglicher Hydratisierung der Oberfläche mit zwei Valenzen im Festkörper verankert und trägt zwei Hydroxylgruppen als sogenanntes geminales Paar. Da die sich daraus ergebende OH-Flächendichte von $7,87/100 \text{ \AA}^2$ in der Praxis bisher nicht beobachtet wurde, schließt Peri, daß schon unter normalen Bedingungen ein Teil der benachbarten (=vicinalen) Silanolgruppen zu Siloxanbrücken kondensiert

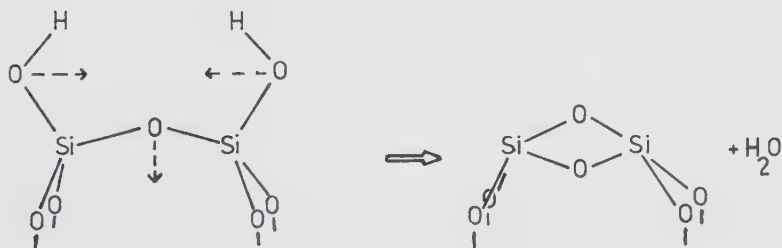
ist. Die mit der Kondensation notwendigerweise einhergehende Verringerung des Si-Si-Abstandes von ursprünglich 5,0 auf etwa 3,05 Å (1) soll durch ein Gegeneinanderkippen der benachbarten Tetraeder um ihre Basiskanten erfolgen, das nur geringe, energetisch wenig anspruchsvolle Gitterverzerrungen hervorruft. Dieser Vorgang sei durch das folgende Schema veranschaulicht:



Unter der Voraussetzung, daß die Kondensation nach einem Zufallsmuster erfolgt, daß also jede Silanolgruppe mit jeder ihrer Nachbargruppen gleichermaßen wahrscheinlich, mit nicht unmittelbar benachbarten OH-Gruppen aber gar nicht, reagieren kann, errechnet Peri, daß 42% der im idealen Ausgangszustand vorhandenen OH-Gruppen ohne nennenswerte Gitterdeformation unter Wasserabspaltung eliminiert werden können. Die Flächendichte erniedrigt sich dabei von 7,87 auf 4,56 OH/100 Å². Von den in der Oberfläche liegenden Si-Atomen tragen jetzt noch 15,4% (0,61 Si/100 Å²) je ein geminales OH-Paar, alle übrigen (3,34 Si/100 Å²) eine einzelne Hydroxylgruppe. Alle Silanolgruppen der Oberfläche haben genügend nahe Nachbarn, um mit polyfunktionellen Reagenzien im molaren Verhältnis 2:1 reagieren zu können (z.B. mit BCl₃ zu $\begin{smallmatrix} \text{Si-O} \\ \text{Si-O} \end{smallmatrix} \text{B-Cl}$).

Während nach dem hier beschriebenen ersten Stadium der

Dehydration jedes oberflächenständige Siliziumatom mindestens eine Hydroxylgruppe trägt, erfordert jeder weitergehende Kondensationsschritt eine Kantenverknüpfung benachbarter SiO_4 -Tetraeder unter Auftreten von in der Oberfläche liegenden Si-Atomen, die mit allen vier Valenzen im Festkörper verankert sind. Daß dies nur unter erheblichen Verzerrungen des umgebenden Gitters geschehen kann, soll folgendes Schema verdeutlichen:



Das Endprodukt der thermischen Dehydroxylierung ist nach diesem Modell eine Oberfläche mit $1,22 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$, die ausschließlich in geminalen Paaren vorliegen. Weitere Wasserabspaltung könnte nur bei Temperaturen erfolgen, bei denen eine Wanderung von Hydroxylgruppen entlang der Oberfläche möglich ist. Nach der Regel von Hüttig (27) setzt die Oberflächenselbstdiffusion auf Festkörpern bei etwa einem Drittel der absoluten Schmelztemperatur ein; demnach wäre sie bei SiO_2 -Oberflächen (Fp. β -Cristobalit $\sim 1710^\circ\text{C}$ (2)) ab ca. 390°C zu erwarten. Nach Peris Befunden (24) sollen jedoch die Silanolgruppen auf Silicageloberflächen bis über 800°C weitgehend immobil sein, und der Autor erklärt die Tatsache, daß schon nach dem Ausheizen des untersuchten Materials bei weit tieferen Temperaturen ungepaarte Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zu beobachten waren, sinngemäß wie folgt: Die

oben beschriebene Kondensation vicinaler OH-Gruppen unter Kantenverknüpfung benachbarter SiO_4 -Tetraeder erzeugt so tiefgreifende Veränderungen der Bindungswinkel und Atomabstände, daß mit ihrem quantitativen Fortschreiten die Anordnung der Atome in und nahe der Oberfläche immer unregelmäßiger und dem ursprünglich zugrunde gelegten Modell, der (100)-Fläche des β -Cristobalits, unähnlicher wird. Insbesondere ist die zur Kondensation vicinaler Silanolgruppen erforderliche lokale Kontraktion der Bindungswinkel zwangsläufig mit einer Aufweitung des Raumnetzes in der unmittelbaren Umgebung verknüpft, die zu einer Entfernung ursprünglich benachbarter OH-Gruppen voneinander führen kann.

Abschließend weist Peri nachdrücklich darauf hin, daß sein Modell die Oberflächen amorpher Kieselsäuren nur näherungsweise beschreiben soll und daß in der Praxis je nach Herstellungsverfahren und Vorbehandlung des Materials mehr oder minder starke Abweichungen von der beschriebenen Idealstruktur auftreten.

Das Peri-Modell wurde an dieser Stelle vorgestellt, weil es ein anschauliches, wenn auch vielleicht nicht in allen Einzelheiten zutreffendes Bild einer Siliziumdioxidoberfläche vermittelt und weil es als das von allen bisher veröffentlichten Modellen mit den experimentellen Befunden am besten übereinstimmende den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen als Orientierungsrahmen diene.

2. Problemstellung

Die Ziele der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche waren:

- I. Eindeutige Charakterisierung der untersuchten Substanzen durch
 - a. Bestimmung der Gehalte an oberflächenständigen Silanolgruppen in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur,
 - b. Bestimmung der spezifischen Oberfläche,
 - c. Berechnung der OH-Flächendichten aus a. und b.,
 - d. Ermittlung der Verteilung der Silanolgruppen auf vicinale und geminale Paare und isolierte Positionen.
- II. Untersuchung der Reaktivität von Silanolgruppen und Siloxanbrücken der Oberfläche gegenüber verschiedenen Reagenzien und, im Zusammenhang damit,
- III. möglichst quantitative Substitution der oberflächenständigen Silanolgruppen zur gezielten Veränderung der Oberflächeneigenschaften und Eröffnung neuer Reaktionswege zur Darstellung modifizierter Kiesel-säuren
 - a. durch Halogenierung
 - b. durch Veresterung mit Alkoholen
 - c. durch Addition von Alkenen
 - d. durch weitere Umsetzungen halogenierter Kiesel-säuren.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden an drei verschiedenen Aerosilen aus Lieferungen der Firma Degussa durchgeführt. Die Substanzen tragen die Typenbezeichnungen Aerosil Standard, Herstellungsjahr 1959, (im folgenden als Ae st 59 bezeichnet), Aerosil Standard, 1965 (Ae st 65) und Aerosil 2491/380, 1965 (Ae 2491).

Aerosil ist sehr reines Siliziumdioxid, das durch Verbrennen von SiCl_4 in einer Wasserstoff-Luft-Flamme gewonnen wird. Es enthält außer geringen Mengen wahrscheinlich als HCl eingeschlossenen oder adsorbierten Chlors (28) praktisch keine Verunreinigung. Die Substanz besteht aus lockeren Zusammenballungen sphärischer Partikel mit einem Durchmesser in der Größenordnung von 100-200 Å. Die Oberfläche der Partikel ist weitgehend oder vollständig porenfrei (29). Dank dieser Eigenschaft ist Aerosil für Oberflächenuntersuchungen besonders geeignet, weil hier keine auf Kapillarkondensation oder sterische Hinderung in engen Poren beruhende Störeffekte auftreten können.

Charakteristische Unterschiede der nach Aussehen und Verhalten äußerlich nicht unterscheidbaren verschiedenen Aerosiltypen liegen in ihren Gehalten an oberflächenständigen Hydroxylgruppen und ihren spezifischen Oberflächen. Die Methoden zur Bestimmung dieser Daten seien in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4. Quantitative Bestimmungsmethoden oberflächenständiger Silanolgruppen

Zur quantitativen Erfassung der Hydroxylgruppen auf Kieselsäureoberflächen wurden eine Reihe von Methoden entwickelt, deren wichtigsten hier nur knapp aufgeführt seien, soweit sie nicht in dieser Arbeit Verwendung fanden.

4.1. Bestimmung des Glühverlustes

Hier wird der Gewichtsverlust der Substanz bei einer Hochtemperaturbehandlung im Vakuum ermittelt und daraus die OH-Menge berechnet (21,22,30,31).

Dieser Methode haften mehrere Mängel an: Es kann nicht entschieden werden, welcher Anteil des Gewichtsverlustes der Desorption von physisorbiertem Wasser bzw. der Kondensation von Hydroxylgruppen zukommt, weil sich beide Vorgänge innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches überschneiden. Weiterhin kann eine völlige Dehydroxylierung der Oberfläche - wenn überhaupt - nur bei Temperaturen erwartet werden, bei denen auch eventuell im Festkörper eingeschlossene OH-Gruppen oder Wassermolekeln nach außen diffundieren und zum gemessenen Gewichtsverlust beitragen können.

4.2. Umsetzung mit Thionylchlorid

Bei diesem Verfahren werden die Silanolgruppen durch Reaktion mit Thionylchlorid nach



in Si-Cl-Gruppen überführt und das gebundene Chlor nach

Ausheizen der Substanz im Hochvakuum und Hydrolyse in NaOH-Lösung argentometrisch bestimmt.

Untersuchungen zu dieser Methode nehmen in der vorliegenden Arbeit einen breiten Raum ein, und es wird an anderer Stelle (10.1. und 10.7.) darauf eingegangen werden.

4.3. Umsetzung mit Diboran

Hierbei wird die im Vakuum ausgeheizte Probe des zu untersuchenden Materials mit Diboran behandelt. Nach der Reaktion



entsteht eine der Anzahl der Silanolgruppen proportionale Menge Wasserstoffs, die volumetrisch bestimmt werden kann (30,32,33).

Die Nachteile dieser Methode beruhen auf der diffizilen Handhabung und Gefährlichkeit des Diborans, die sie für Routinemessungen ungeeignet erscheinen läßt, und auf der Unmöglichkeit der Unterscheidung zwischen physisorbiertem Wasser und gebundenen Silanolgruppen.

4.4. H-D-Austausch

Bei diesem Verfahren wird die Oberfläche der im Vakuum entgasten Substanzproben durch Physisorption bei Sättigungsdampfdruck mit schwerem Wasser, D_2O , belegt. Dabei findet ein rascher und wegen des hohen D_2O -Überschusses vollständiger Austausch des auf der Oberfläche an Silanolgruppen oder Wassermolekeln gebundenen Wasserstoffes gegen Deuterium statt. Das überschüssige D_2O wird durch erneutes Ausheizen des

Materials entfernt, und die auf der Oberfläche verbliebenen OD-Gruppen können nunmehr quantitativ bestimmt werden. Dies kann nach zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden erfolgen:

Eine Möglichkeit besteht darin, das Deuterium aus den OD-Gruppen durch Rücktausch mit einer genau bemessenen Menge normalen Wassers als HDO freizusetzen, das danach wieder von der Probe abgepumpte H_2O -HDO-Gemisch mit Zink bei $\sim 400^\circ\text{C}$ oder mit nulearreinem Calciumhydrid zu einem H_2 -HD-Gemisch zu reduzieren und dessen Mischungsverhältnis massenspektrometrisch oder durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Aus dem H/D-Verhältnis, der Probeneinwaage und der Menge des zum Rücktausch verwendeten Wassers läßt sich die Anzahl der ursprünglich auf der Probenoberfläche vorhandenen OH-Gruppe berechnen (34).

Die zweite Methode beruht auf der mikrogravimetrischen Verfolgung der Gewichtsveränderung, die die Probe beim quantitativen H-D-Austausch erfährt. Da Tausch und Rücktausch durch wechselweise Adsorption von H_2O und D_2O beliebig oft wiederholbar sind, kann man eine Reihe von Meßwerten für die Gewichts Differenz aufnehmen und daraus das Ergebnis mit guter Genauigkeit mitteln. Voraussetzung dabei ist, daß die Substanzprobe während der Messungen keinerlei Verunreinigungen wie Fett oder Pumpenöl adsorbiert. Daraus ergeben sich ungewöhnlich hohe Anforderungen an die Qualität der verwendeten Vakuumanlage, die in der Praxis nur unter großem konstruktiven Aufwand zu erfüllen sind. Die nutzbare Empfindlichkeit der Mikrowaage soll nicht über $\sim 10^{-6}$ g liegen (34,35).

Nachteile der beschriebenen Methoden liegen wiederum in der Unmöglichkeit der Unterscheidung zwischen Silanolgruppen und physikalisch adsorbiertem Wasser und in dem erforderlichen großen apparativen und arbeitstechnischen Aufwand. Der besondere Vorteil der H-D-Austauschverfahren ist in ihrer

universellen Anwendbarkeit zur Untersuchung auch von Substanzen zu sehen, die z.B. auf Grund ihrer chemischen Reaktivität anderen Methoden nicht zugänglich sind.

4.5. IR-Spektroskopie

Die Messung der Extinktion einer auf Streckschwingungen von nicht wasserstoffverbrückten, also isolierten oder geminal gepaarten Si-OH-Gruppen beruhenden Absorptionsbande bei 3750 cm^{-1} erlaubt bei genauer Kenntnis der Schichtdicke des untersuchten Probenmaterials und der molaren Extinktion eine quantitative Aussage über die Menge der vorhandenen frei schwingenden OH-Gruppen.

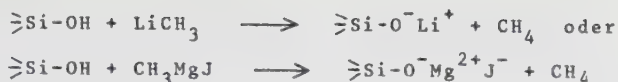
Die Streckschwingungen von untereinander oder mit adsorbiertem Wasser über H-Brücken verknüpften Silanolgruppen liefern eine breite Absorptionsschulter im Bereich von $3400 - 3550\text{ cm}^{-1}$, die nicht zu quantitativen Messungen herangezogen werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur praktischen Ausführung dieses Verfahrens durchgeführt. Näheres ist dem Abschnitt 8 zu entnehmen.

4.6. Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid nach Zerewitinoff

Analog zur Methode der quantitativen Hydroxylgruppenbestimmung an organischen Verbindungen nach Zerewitinoff werden bei diesem Verfahren die OH-Gruppen auf Kieselsäureoberflächen mit Methylmagnesiumjodid oder Methyllithium umgesetzt. Dabei entsteht für jede Silanolgruppe nach der

Reaktion



ein Molekül Methan (8,34).

Da Lithiumalkyl- und Grignardverbindungen mit Wasser unter Methanentwicklung zu LiOH bzw. MgJ(OH) reagieren, erlaubt auch diese Methode nicht die Unterscheidung zwischen physisorbiertem und chemisorbiertem Wasser. Dennoch wurde dieses Verfahren in der vorliegenden Arbeit als Standardmethode zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs auf Aerosiloberflächen gewählt, weil es auf Grund seiner relativ einfachen Durchführbarkeit und guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für Serienuntersuchungen besonders geeignet erschien.

Auch alle anderen verfügbaren Methoden mit Ausnahme der unter 4.2. und 4.5. aufgeführten, mit erheblichen Mängeln behafteten (siehe Abschnitte 8, 10.1. und 10.7.) Verfahren ermöglichen nicht die unmittelbare Differenzierung zwischen Wasser und Silanolgruppen und bieten keinen Vorteil gegenüber der Zerewitinoff-Methode.

Im folgenden sei die Ausführung der Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs an den untersuchten Proben detailliert beschrieben.

5. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach
Zerewitinoff

5.1. Durchführung

Als Reaktionsgefäß für die Umsetzung des Probenmaterials mit dem Reagenz, hier einer 0,1 N Lösung von Methylmagnesiumjod in Isoamyläther, dienten zweischenkelige, oben mit einer Serumkappe und seitlich mit einem Schliffstopfen NS7 verschließbare KÖlbchen, deren Aussehen in Abb.1 wiedergegeben ist.

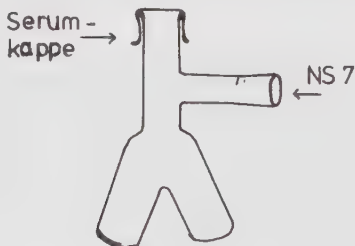


Abb.1

Schenkelkolben zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs

In diese KÖlbchen mußten die zu untersuchenden Substanzproben eingewogen werden, ohne dabei mit der feuchten Außenluft in Berührung zu kommen, weil die damit verbundene Wasseradsorption eine starke Verfälschung der Ergebnisse bewirkt hätte.

Das Einwiegen des Materials an der Luft und eine anschließende Entgasung der befüllten KÖlbchen zur Entfernung des aufgenommenen Wassers, wie von Wistuba (34) beschrieben, schied aus zwei Gründen für die hier durchgeführten Untersuchungen aus: Wiegt man das luftfeuchte oder vorgetrocknete

Aerosil offen ein, sind alle später ermittelten Werte nicht auf das Gewicht der reinen, sondern der je nach äußeren Bedingungen und Arbeitsweisen mit schwankenden, nicht exakt reproduzierbaren Wassermengen belegten Substanz bezogen. Schwerwiegender ist die Tatsache, daß beim offenen Einwiegen von modifizierten Aerosilen, die leicht hydrolysierbare Gruppen wie z.B. >Si-Cl auf der Oberfläche tragen, in ihrem Ausmaß völlig unkontrollierbare chemische Veränderungen der Oberfläche stattfinden können, die beim anschließenden Entgasen nicht rückgängig zu machen sind.

Aus diesen Gründen wurde für die später beschriebenen Untersuchungen folgendes Verfahren der Probeneinwaage angewandt, das durch die Ausschaltung der oben genannten Fehlerquellen den damit verbundenen erheblichen Mehraufwand an Arbeitszeit rechtfertigte:

5.1.1. Vorbereitung der Schenkelkölbchen:

Die in Abb.1 dargestellten Kölbchen wurden oben mit einer Serumkappe aus wärmebeständigem Silikongummi verschlossen, mit offenem seitlichen Ansatz mindestens 12 Stunden bei 150°C im Trockenschrank ausgeheizt und vor dem Abkühlen durch ebenfalls ausgeheizte Schliffstopfen luftdicht verschlossen.

Danach wurden sie zur Abkühlung eine Stunde in einem nicht evakuierten, mit CaCl_2 beschickten Exsikkator aufbewahrt und schließlich auf 0,1 mg genau gewogen.

5.1.2. Vorbereitung des Probenmaterials:

Das zu untersuchende Material wurde entsprechend der jeweiligen Problemstellung bei verschiedenen Tempe-

raturen im Hochvakuum entgast und danach in dem mit trockener Luft befüllten, durch einen Hahn verschlossenen Entgasungsgefäß gemeinsam mit den vorbereiteten Schenkelkölbchen in einen trockenen Handschuhkasten eingeschleust.

5.1.3. Der Handschuhkasten:

Das Einfüllen der Substanzproben in die Zerewitinoff-Kölbchen wurde in einem Handschuhkasten (Glovebox) vorgenommen, um die Möglichkeit des Zutrittes von Feuchtigkeit während dieser Operation gänzlich auszuschließen. Aufbau und Funktionsweise der Box werden aus Abb.2 ersichtlich:

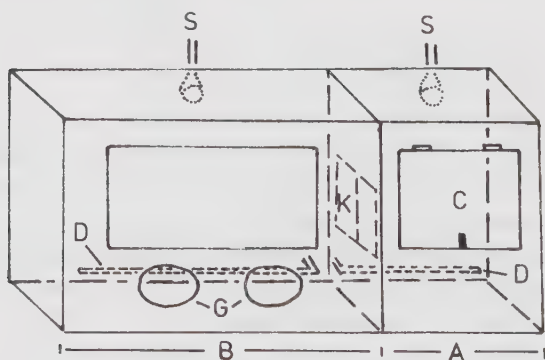


Abb. 2

Schema des Handschuhkastens

- | | |
|---------------------|----------------------|
| A = Schleusenkammer | G = Handschuhöffnung |
| B = Hauptkammer | K = Schleusentür |
| C = Einströmröhre | S = Absaugöffnungen |

Das Gerät besteht aus zwei durch eine luftdicht verschließbare Klappe K voneinander getrennter Kammern. Die Schleusen-

kammer A ist über eine dicht schließende Tür C von außen zugänglich. Die Arbeitskammer B weist an ihrer Vorderfront zwei ovale Öffnungen G auf, an die die Gummihandschuhe G (weitgehend) gasdicht angeschlossen sind. Beide Kammern verfügen im oberen Viertel ihrer Rückwände über Absaugöffnungen S, die an der Außenseite des Geräts in Metallrohre mit Schlaucholiven münden. Ebenfalls an den Rückwänden verläuft in Bodennähe je ein mit einer Reihe von feinen Düsen versehenes Rohr D, über das Luft oder ein anderes Gas in die jeweilige Kammer eingeblasen werden kann. Die Absaug- und Einströmöffnungen der Kammern können über eine Umwälzpumpe zu einem geschlossenen Kreislaufsystem verbunden werden. Schaltet man in diesen Kreislauf mit einem hochwirksamen Trockenmittel gefüllte Rohre oder intensiv gekühlte Fallen, läßt sich die Luft in der Box relativ rasch und vollständig trocknen. Eine Alternative zu diesem Umwälzverfahren besteht darin, das Gerät über die unteren Einlaßrohre mit einem trockenen Schutzgas zu befüllen und die enthaltene Luft vollständig auszublasen.

Da für die hier beschriebenen Untersuchungen ein Arbeiten unter Schutzgas nicht erforderlich war, wurde das Umwälzverfahren zur Anwendung gebracht. Als Umwälzpumpe wurde eine Rotationspumpe vom Typ Leybold "Minni" verwendet, deren Pumpleistung unter den gegebenen Bedingungen bei $12 - 15 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ lag. Zur Trocknung des Luftstromes diente je ein mit Phosphorpentoxid-Trockenmittel (mit Feuchtigkeitsindikator, Merck) gefülltes, 25 mm weites Glasrohr auf der Saug- und Druckseite der Pumpe. Die Gesamtlänge der Trockenrohre betrug $\sim 90 \text{ cm}$. Während des Betriebes wurde stets ein geringer Überdruck in der Box aufrecht erhalten, der das Eindringen von Außenluft durch eventuell vorhandene Lecks ausschließen sollte.

Das Gesamtvolumen der verwendeten Glovebox beträgt ~ 310 l. Setzt man voraus, daß die Anordnung der Einström- und Auslaßöffnungen eine gleichmäßige Vermischung der Luft gewährleistet, läßt sich überschlagmäßig berechnen, daß bei einem Durchsatz von $15 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ der Wasserdampf-Partialdruck in der Box in drei Stunden von ursprünglich ~ 10 Torr auf $\sim 10^{-3}$ Torr absinken sollte. Hierbei ist der H_2O -Sättigungsdruck über $\text{P}_{40,10}$ von 2×10^{-5} Torr (36) vernachlässigt.

In der Praxis liegen die Verhältnisse jedoch wesentlich ungünstiger, weil die mit Chloropren beschichteten Innenwände des Geräts, die Acrylglasfenster und Handschuhe zunächst beträchtliche Mengen adsorbierten Wassers enthalten, das nur langsam abgegeben wird.

Die ersten Versuche und Messungen zeigten, daß die nicht vorgetrocknete Glovebox erst nach etwa dreitägigem Betrieb der Umwälzpumpe genügend trocken war, um eine Veränderung der Aerosilproben während des Umfüllens auszuschließen. Daher wurde das Gerät später ständig unter geringem Überdruck gehalten und durch stundenweises Einschalten der Umwälzpumpe in regelmäßigen Zeitabständen nachgetrocknet, um seine jederzeitige Einsatzbereitschaft sicherzustellen.

5.1.4. Ausführung der Messungen:

Nach dem Befüllen der Schenkelkölbchen wurden diese wieder luftdicht verschlossen, aus der Box ausgeschleust, eine Stunde im Exsikkator über CaCl_2 aufbewahrt und gewogen.

Vor der Durchführung der eigentlichen Messungen mußte dafür gesorgt werden, daß sich die gesamte Substanzmenge jeweils in einem Schenkel des Probengefäßes

befand. Dies erwies sich häufig wegen starker elektrostatischer Aufladungen und dem damit verbundenen Anhaften des Aerosils an der gesamten Innenwand des Kölbchens als schwierig, und selbst ausdauerndes Beklopfen oder Anlegen eines Vibrationsgerätes an die Gefäße zeigte nicht immer Erfolg. Als einfache und sehr wirksame Methode zum Transport des verteilten Materials in einen der Schenkel erwies sich schließlich das Befächeln der Kölbchen mit einem im Laborsprachegebrauch als 'Funkspritze' bezeichneten Hochfrequenzlecksucher unter gleichzeitigem Drehen und Neigen des Kölbchens. Die Entladungen der 'Funkspritze' hoben jeweils für Sekundenbruchteile die elektrostatische Anziehung zwischen Probenmaterial und Gefäßwand auf und erlaubten so ein allmähliches Wandern der Substanz zur gewünschten Stelle.

Die zur Durchführung der OH-Bestimmung nach Zerewitinoff verwendete Gasbürette ist schematisch in Abb.3 wiedergegeben.

Vor den Messungen wurde die Apparatur zur Entfernung von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit über P_4O_{10} getrocknetem, nachgereinigtem Stickstoff gespült. Dann wurde das Schenkelkölbchen mit der jeweiligen Substanzprobe geöffnet und bei noch eingeschaltetem Stickstoffstrom an den gefetteten seitlichen Kernschliff C der Gasbürette angeschlossen. Dies hatte sehr rasch zu geschehen, um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Im Anschluß daran wurde die gesamte Apparatur dreimal über den Hahn F evakuiert und wieder mit trockenem N_2 gefüllt, um letzte Spuren von Luft zu entfernen. Dabei war der Hahn E so eingestellt, daß alle drei Wege offen waren. Schließlich wurden mittels einer Injektionsspritze etwa 2 ml einer 0,1 molaren Lösung von CH_3MgJ in Isoamyläther durch die Serumkappe

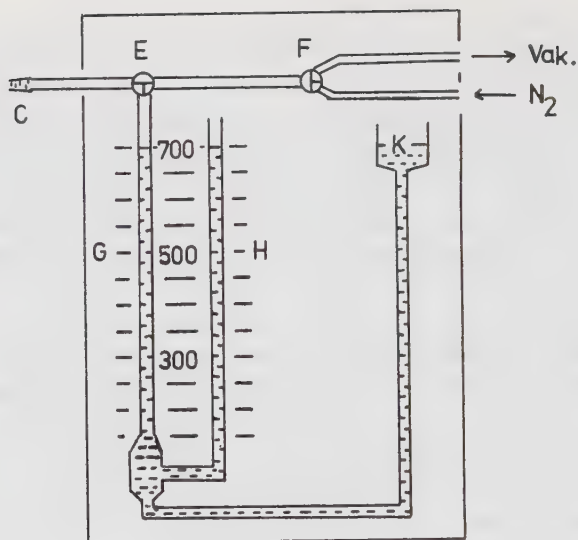


Abb. 3

Gasbürette zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes

in den leeren Schenkel des Probenkölbchens eingespritzt und der Hahn E um 90° gedreht, so daß das Kölbchen nur noch mit dem kalibrierten Schenkel G der Gasbürette in Verbindung stand. Durch Heben oder Senken des Niveaugefäßes K wurden die Quecksilbermenisken in den Schenkeln G und H auf gleiche Höhe gebracht, damit der Innendruck auf der Meßseite des Gerätes gleich dem äußeren Luftdruck war. Nach Ablesen des Quecksilberstandes im Rohr G wurden durch Drehen des Reaktionskölbchens um den Schliff C Probenmaterial und Reagenzlösung miteinander vermischt. Dabei setzte bei allen Proben, die aktiven Wasserstoff enthielten, sofort eine kräftige Gasentwicklung ein. Nach deren Beendigung und einer zusätzlichen Wartezeit von 10 min wurde das Niveaugefäß so weit abgesenkt, daß die Hg-Menisken in den Rohren G und H wieder auf gleicher Höhe standen und der neue Quecksilberstand abgelesen.

Die Berechnung der Menge des aktiven Wasserstoffs, ausgedrückt in Millival pro 100 g Substanzeinwaage, erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\text{akt.H} \left[\text{mVal}/100\text{g} \right] = \frac{h \cdot 6,07 \cdot p_1 \cdot T_0}{p_0 \cdot T_1 \cdot 224 \cdot E}$$

Hier ist

- h = Höhendifferenz des Quecksilbers in der Gasbürette vor und nach der Gasentwicklung in mm
- 6,07 = Querschnittsfläche des Bürettenrohres in mm²
- p₁ = Außenluftdruck in Torr
- p₀ = 760 Torr
- T₁ = Raumtemperatur in °K
- T₀ = 273,2°K
- E = Substanzeinwaage in g

5.1.2. Kritik der Methode:

Das beschriebene Verfahren der OH-Bestimmung nach Zerewitinoff lieferte nach anfänglichen Schwierigkeiten, die vor allem auf mangelnder Beherrschung der Glovebox-Technik beruhten, stets augenscheinlich recht genaue Ergebnisse von guter Reproduzierbarkeit. Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode ist jedoch durch einige Faktoren begrenzt, die kurz erläutert seien: Bei porösen Substanzen muß damit gerechnet werden, daß die recht viskose Methylmagnesiumjodidlösung nicht in alle Poren eindringen kann und somit nur ein Teil der OH-Gruppen erfaßt wird. Weiterhin können keine durch Grignard-Reagenzien reduzierbaren Substanzen, wie z.B. TiO₂, Fe₂O₃ o.ä., untersucht werden. Schließlich sind keine genauen Ergebnisse zu erwarten,

wenn die Oberfläche des untersuchten Festkörpers teilweise oder vollständig durch Gruppen belegt ist, die entweder selbst mit dem Reagenz unter Bildung gasförmiger Produkte reagieren können (z.B. C-H-acide Verbindungen) oder dessen Zutritt zu den zu erfassenden Hydroxylgruppen sterisch verhindern.

6. Messung der spezifischen Oberflächen

Zur Ermittlung der spezifischen Oberflächen von Festkörpern sind eine Reihe von Methoden entwickelt worden, deren wichtigste kurz aufgezählt seien:

Die mikroskopischen Verfahren beruhen auf der Vermessung der Teilchengrößen im Elektronenmikroskop. Sie sind nur bei nicht porösen Substanzen anwendbar, deren Partikel gleichmäßig geformt und annähernd von gleicher Größe sind (29,37, 38).

Die Strömungsmethoden beruhen auf Messungen des Strömungswiderstandes von Preßlingen des Probenmaterials. Sie liefern im Vergleich zu anderen Methoden sehr ungenaue Ergebnisse (38).

Bei den röntgenographischen Methoden werden die Beugungen monochromatischer Röntgenstrahlung mit hoher Auflösung nach dem Debeye-Scherrer-Prinzip aufgenommen. Die recht aufwendige mathematische Auswertung der Diagramme liefert Aussagen über die spezifische Oberfläche und die Porenstruktur des Probenmaterials (38).

Während die drei genannten Methoden wegen ihrer Ungenauigkeit oder des hohen apparativen und arbeitstechnischen Aufwandes nur in sehr begrenztem Maße zur Anwendung kommen, haben sich die Adsorptionsmethoden als Standardverfahren zur Bestimmung spezifischer Oberflächen durchgesetzt. Sie genügen gleichermaßen den Anforderungen nach einfacher Durchführbarkeit und guter Genauigkeit der Ergebnisse.

6.1. Adsorptionsmethoden

Diese Methoden beruhen auf der physikalischen Adsorption von

geeigneten Substanzen aus gasförmigem oder flüssigem Medium bei bekannten Partialdrücken bzw. Konzentrationen des Adsorpts und bei konstanten Temperaturen. Aus dem Platzbedarf der Adsorptmolekeln und der adsorbierten Menge läßt sich die spezifische Oberfläche berechnen. Die Registrierung der Adsorptmenge kann gravimetrisch, gaschromatographisch oder gasvolumetrisch erfolgen.

Von den zahlreichen verschiedenen Adsorptionsmethoden sei hier nur das Verfahren beschrieben, das in dieser Arbeit zur Bestimmung der Aerosiloberfläche herangezogen wurde und das auch sonst die breiteste praktische Anwendung gefunden hat:

6.1.1. Bestimmung der spezifischen Oberflächen durch Stickstoffadsorption und Auswertung nach BET

Dieses Verfahren beruht auf der Adsorption von Stickstoff bei seiner normalen Siedetemperatur von $-195,8^{\circ}\text{C}$ und Messung der adsorbierten bzw. bei Erwärmung auf Raumtemperatur wieder desorbierten N_2 -Menge.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt auf der Basis einer von Brunauer, Emmett und Teller entwickelten Gleichung, deren Grundlagen für die Adsorption aus der Gasphase kurz erläutert seien:

Jeder Festkörper adsorbiert aus dem ihn umgebenden Gasraum eine bestimmte Substanzmenge, deren Größe von der Adsorptionswärme, der Temperatur, dem Partialdruck des Adsorptivs, seinem Sättigungsdruck bei der gegebenen Temperatur und der Oberflächengröße des Adsorbens abhängt.

Trägt man die Menge des adsorbierten Gases, V_{ads} , als Funktion des Quotienten aus seinem Partialdruck und

Sättigungsdruck, p/p_0 , bei konstanter Temperatur auf, erhält man eine für das jeweilige System charakteristische Adsorptionsisotherme.

Es können verschiedene Formen von Isothermen auftreten, die man in fünf Grundtypen klassifiziert. Die Adsorption von unpolaren Gasen wie Stickstoff und Edelgasen wird im allgemeinen von Isothermen folgender Form (Typ II) wiedergegeben.

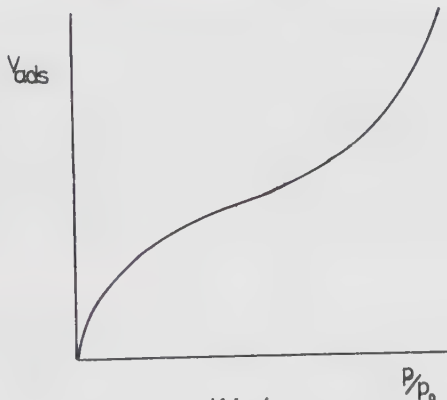


Abb.4
Adsorptionsisotherme Typ II

Die näherungsweise mathematische Beschreibung einer solchen Isotherme ist die BET-Gleichung (39):

$$V_{ads} = \frac{V_m \cdot c \cdot p}{(p_0 - p) [1 + (c-1)p/p_0]}$$

oder nach Umformung:

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0 - p)} = \frac{1}{c - V_m} + \frac{c-1}{c \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Hier ist

$$V_{ads} = \text{Volumen des adsorbierten Gases (NTP)}$$

- V_m = Volumen der Monoschicht (NTP)
 c = Konstante, aus der Adsorptionsenthalpie
 abgeleitet
 p = Druck im Adsorptionsgefäß nach Gleich-
 gewichtseinstellung
 p_0 = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs
 bei der Temperatur des Adsorbens

Diese Gleichung stellt die Erweiterung der Langmuir-Beziehung für die Adsorption einer Monoschicht auf eine Vielschichtenadsorption dar.

Trägt man $\frac{p}{V_{ads}(p_0-p)}$ graphisch gegen $\frac{p}{p_0}$ auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt V_m zu entnehmen ist. Ist der Platzbedarf einer Adsorptionsmolekel bekannt, kann man daraus und aus V_m die Oberflächengröße der untersuchten Substanz errechnen.

Aus dem Molvolumen des flüssigen Stickstoffs bei Siedetemperatur ergibt sich für das N_2 -Molekül ein Platzbedarf von $16,2 \text{ \AA}^2$. Dieser Wert ist den Oberflächenmessungen durch N_2 -Adsorption zugrunde gelegt.

Da die BET-Gleichung auf mehreren vereinfachenden Annahmen basiert, beschreibt sie den Verlauf der Adsorptionsisotherme nur näherungsweise, aber sie erlaubt die Bestimmung der spezifischen Oberflächen von Festkörpern mit nicht zu engen Poren ($r > 10 \text{ \AA}$) mit für praktische Zwecke hinreichender Genauigkeit.

6.1.1.1. Durchführung

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen nach der BET-Methode stehen verschiedene Geräte zur Verfügung, von denen das hier verwendete 'Areameter' der Firma

Ströhlein eines der einfachsten ist. Das Gerät ist zwar hinsichtlich der Meßgenauigkeit vielen anderen Konstruktionen unterlegen, aber es erlaubt die Bestimmung der spezifischen Oberflächen mit nur je einer Adsorptionsmessung. Die erzielbare Genauigkeit ist bei Substanzen wie den Aerosilen mit ihren relativ großen, porenfreien Oberflächen für nahezu alle praktischen Zwecke ausreichend.

Das Areameter besteht hauptsächlich aus zwei Glasgefäßen genau gleichen Volumens, die zur Messung mit je einem Schenkel eines mit Dibutylphtalat gefüllten U-Manometers verbunden werden. In eines der Gefäße wird die Substanzprobe eingewogen, wobei die Einwaage möglichst so gewählt werden soll, daß die Probenoberfläche zwischen 30 und 50 m^2 liegt.

Die beiden Glasgefäße werden ca. 12 Stunden bei 180°C ausgeheizt und dabei von einem langsamen Strom trockenen Stickstoffs durchspült, um das auf den Proben adsorbierte Wasser soweit zu entfernen, daß es die Meßergebnisse nicht mehr beeinflussen kann.

Danach werden die Gefäße an das Manometer des Gerätes angeschlossen und in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß getaucht.

Nach einigen Minuten hat sich das Adsorptionsgleichgewicht an der Probe eingestellt, und die Höhendifferenz der beiden Manometerschenkel wird abgelesen.

Zur Auswertung der Messungen dient ein dem Areameter beigegebenes Nomogramm, dem die BET-Gleichung zugrunde liegt. Es liefert aus der gemessenen Manometerdifferenz Δh und dem bei der Messung herrschenden Luftdruck

einen Faktor A, mit dem sich nach der Gleichung

$$S = \frac{A \cdot \Delta h}{m}$$

die spezifische Oberfläche des Probenmaterials errechnen läßt.

Hier ist

S = spezifische Oberfläche in m^2g^{-1}

Δh = Höhendifferenz der Manometersäulen in mm

A = Faktor, aus dem Nomogramm entnommen

m = Probeneinwaage in g.

7. Hydroxylgruppen - Flächendichten der Aerosile
in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur

7.1. Thermische Dehydratation und Dehydroxylierung
der Aerosile

Auf den Oberflächen von an der Luft aufbewahrten Kieselensäuren findet sich außer Silanol- und Siloxangruppen (siehe Einleitung) physikalisch adsorbiertes Wasser (20,21,28,34), dessen Menge vor allem von der Zahl der als Adsorptionszentren fungierenden Silanolgruppen abhängt (176).

Bei Entgasung der Substanzen im Hochvakuum wird das physikalisch adsorbierte Wasser sukzessive entfernt; bei höheren Temperaturen setzt die Kondensation vicinaler Silanolgruppenpaare zu Siloxanbrücken ein.

Es besteht in der Literatur keine Übereinstimmung darüber, welche Entgasungstemperaturen zur quantitativen Entfernung des physikalisch adsorbierten Wassers von SiO_2 -Oberflächen mindestens erforderlich sind:

Stöber (21) fand bei der Dehydratation von Silicagel, daß auch nach Entgasung bei 100°C je eine Molekel Wasser pro Silanolgruppenpaar an der Oberfläche gebunden war. Zu ähnlichen Ergebnissen führten Untersuchungen von Boehm et al. (84), Darlow und Ross (175).

Im Gegensatz dazu stehen Befunde von de Boer, Vleeskens (22), Young (176), Läufer, Roy (165) und anderen Autoren, nach denen die Entgasung bei 120°C (22), sogar bei Raumtemperatur (165,176), zur vollständigen Entfernung des physikalisch adsorbierten Wassers ausreicht.

Die Abweichungen der Angaben dürften einerseits auf der Verschiedenartigkeit der angewendeten Untersuchungsmethoden, andererseits auf unterschiedlichen Eigenschaften der jeweils untersuchten Kieselsäuren, insbesondere bezüglich ihrer Porosität, beruhen.

Die Temperatur, bei der die Kondensation vicinaler Silanolgruppenpaare in merklichem Ausmaß einsetzt, wird in weitgehender Übereinstimmung mit 150 - 170°C angegeben (28,176, 177).

Es sollte untersucht werden, wie sich der Gehalt an aktivem Wasserstoff bei Aerosil st 59, Aerosil st 65 und Aerosil 2491 mit der Entgasungstemperatur ändert.

7.1.1. Durchführung

Proben von Aerosil st 59, Ae st 65 und Ae 2491 wurden jeweils 24 Stunden bei 20°C, 60°C, 100°C, 140°C, 180°C, 220°C und 450°C im Hochvakuum ($p < 10^{-4}$ Torr) entgast und ihre Gehalte an aktivem Wasserstoff nach der in Abschnitt 5 beschriebenen Zerewitinoff-Methode bestimmt.

7.1.2. Ergebnisse

Die Ergebnisse der akt. H-Bestimmungen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Die dort aufgeführten Werte sind jeweils das Mittel aus vier Einzelergebnissen.

Daneben sind in der Tabelle die aus den Gehalten an aktivem Wasserstoff und den spezifischen Oberflächen der drei Aerosile (siehe 7.2.2.) errechneten Flächendichten der Silanolgruppen angegeben. Die Berechnungen erfolgten unter

der - bei niedrigen Entgasungstemperaturen möglicherweise nicht ganz zutreffenden - Voraussetzung, daß kein physikalisch adsorbiertes Wasser zugegen war.

Tabelle 1: Gehalte an aktivem Wasserstoff und OH-Flächendichten in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur

Substanz	Temp. ¹⁾ (°C)	Si-OH-Gehalt (mVal/100g)	Flächendichte (OH/100 Å ²)
Ae st 59	20	128,3	5,61
"	60	128,9	5,63
"	100	127,6	5,58
"	140	127,7	5,58
"	180	114,2	4,98
"	220	93,0	4,06
"	450	64,7	2,83
Ae st 65	20	106,6	2,89
"	60	104,9	2,84
"	100	105,8	2,87
"	140	103,0	2,79
"	180	100,4	2,72
"	220	95,6	2,59
"	450	72,4	1,96
Ae 2491	20	243,1	4,88
"	40	241,7	4,85
"	60	242,0	4,86
"	100	241,2	4,84
"	140	237,2	4,76
"	180	219,8	4,41
"	220	189,9	3,81
"	450	136,1	2,73

1) Entgasungstemperatur

7.2. Spezifische Oberflächen der Aerosile

Die spezifischen Oberflächen von Aerosil st 59, Ae st 65 und Ae 2491 wurden durch N_2 -Adsorption nach BET im "Areameter" bestimmt.

7.2.1. Durchführung

Da nach Young (176) die Entgasungstemperatur bis zu $\sim 900^\circ\text{C}$ keinen Einfluß auf die spezifische Oberfläche von Kieselsäuren hat, wurde auf eine Vakuumentgasung der Proben vor Durchführung der Messungen verzichtet.

Die angewendete Verfahrensweise ist unter 6.1.1. ausführlich beschrieben.

7.2.2. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Bestimmungen der spezifischen Oberflächen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Werte sind jeweils das Mittel aus drei Bestimmungen.

Tabelle 2: Spezifische Oberflächen der Aerosile

Substanz	Spezif. Oberfläche ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Ae st 59	137,7
Ae st 65	222,1
Ae 2491	299,8

7.3. Berechnung der OH-Flächendichten aus den akt. H-Gehalten und spezifischen Oberflächen der Aerosile

Aus den Gehalten an aktivem Wasserstoff und den spezifischen Oberflächen der Proben lassen sich mit der Loschmidt-Zahl, $L = 6,02 \cdot 10^{23}$, die Flächendichten der oberflächenständigen Silanolgruppen berechnen, sofern kein Wasser physikalisch an den Oberflächen sorbiert ist.

Da die Ergebnisse der akt. H-Bestimmungen darauf hindeuten, daß auch bei niedrigen Entgasungstemperaturen sehr wenig oder gar kein physisorbiertes Wasser auf den Aerosilen verblieb, wurde für alle Berechnungen die Abwesenheit von H_2O angenommen.

Aus der Umrechnung $1 \text{ m}^2 = 10^{20} \text{ Å}^2$ ergibt sich die Formel für die Flächendichte, bezogen auf 100 Å^2 :

$$F = \frac{x \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3}}{S \cdot 10^{20}} \quad (\text{Gruppen}/100 \text{ Å}^2);$$

$$F = \frac{x \cdot 6,02}{S} \quad (\text{Gruppen}/100 \text{ Å}^2)$$

F = Flächendichte in Gruppen pro 100 Å^2 Oberfläche

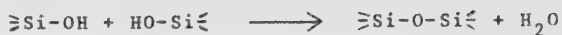
x = akt. H-Gehalt in mVal/100 g

S = spezifische Oberfläche in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Die aus den akt. H-Gehalten und spezif. Oberflächen errechneten Flächendichten sind in Tabelle 1, S. 31 zusammengefaßt.

Die spezifischen Oberflächen von hochdispersen Kieselsäuren (und anderen Festkörpern) können während langdauernder Lagerung durch Verbacken benachbarter Partikel unter Wasseraus-

tritt nach



erheblich abnehmen (28,178,179).

An den hier untersuchten Aerosilen wurden von Eulig (180), Schneider (28), Wistuba (34) und mir selbst (43) bereits in früheren Jahren Messungen der spezifischen Oberflächen durchgeführt, deren Ergebnisse den in dieser Arbeit ermittelten Werten (September 1973) gegenübergestellt seien:

Substanz	S (m ² g ⁻¹) 1962	S (m ² g ⁻¹) 1966	S (m ² g ⁻¹) 1970	S (m ² g ⁻¹) 1973
Ae st 59	145 ¹⁾	145 ²⁾	144 ³⁾	138
Ae st 65	-	232 ⁴⁾	227 ³⁾	222
Ae 2491	-	330 ²⁾	302 ³⁾	300

- 1) Schneider (28)
- 2) Wistuba (34)
- 3) Janßen (43)
- 4) Eulig (180)

7.4. Zusammenfassung, Diskussion

Es wurden die Gehalte an aktivem Wasserstoff bei Ae st 59, Ae st 65 und Ae 2491 nach Entgasung im Hochvakuum bei 20°, 60°, 100°, 140°, 180°, 220° und 450°C bestimmt, die spezifischen Oberflächen nach BET gemessen und die OH-Flächendichten berechnet.

Während die akt. H-Gehalte zwischen 20°C und 140°C um

weniger als 2% abnahmen, verringerten sie sich mit der Entgasung bei 180°C und 220°C deutlich und sanken bei 450°C auf 68% (Ae st 65), 56% (Ae 2491) und 50% (Ae st 59) der ursprünglichen Werte.

Daraus kann geschlossen werden, daß schon die Entgasung bei Raumtemperatur zur - zumindest annähernd - vollständigen Entfernung physikalisch adsorbierten Wassers führt und daß oberhalb von 140°C die mit steigender Temperatur fortschreitende Kondensation vicinaler Silanolgruppenpaare einsetzt.

Nach dem Peri-Modell (siehe Einleitung) war zu erwarten, daß das Ausmaß der Dehydroxylierung bei Ae st 59 und Ae 2491 mit relativ hohen ursprünglichen Flächendichten von 5,61 OH/100 Å² (Ae st 59) und 4,88 OH/100 Å² (Ae 2491) weit größer sein sollte als bei Ae st 65 mit ursprünglich 2,89 OH/100 Å². Diese Erwartung wurde durch die Meßergebnisse im wesentlichen bestätigt.

Die spezifischen Oberflächen der untersuchten Aerosile (gemessen im Herbst 1973) hatten sich während der Lagerung seit 1966 um 4,8% (Ae st 59), 4,3% (Ae st 65) und 9,1% (Ae 2491) verringert.

8. Infrarotspektroskopische Untersuchungen am Aerosil

Die Infrarotspektroskopie stellt ein wichtiges, in der Praxis sehr häufig eingesetztes Hilfsmittel bei der Untersuchung von Oberflächengruppen und Sorptionsverhalten hochdisperser Kieselensäuren dar.

8.1. Allgemeine Übersicht

Die wichtigsten charakteristischen Merkmale der IR-Spektren von Kieselensäuren sind im folgenden zusammengestellt.

8.1.1. Spektren im Wellenzahlenbereich von 1450 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}

Eine Bande bei 3750 cm^{-1} wird den Streckschwingungen isolierter, d.h. nicht wasserstoffverbrückter Silanolgruppen zugeschrieben (149-151).

Während einige Autoren eine Aufspaltung dieser Bande in drei Komponenten bei 3743 , 3747 und 3751 cm^{-1} postulieren und verschiedene Zuordnungen dieser Komponenten diskutieren (154,155), deuten andere Untersuchungen darauf hin, daß die Aufspaltung durch Spuren atmosphärischen Wassers im Strahlengang des Spektrometers hervorgerufen wurde und nicht von den Silanolgruppen der Kieselensäure stammt (156,157). Eine abschließende Klärung der Widersprüche liegt noch nicht vor.

Die kurzwellige Flanke der Silanolbande bei 3750 cm^{-1} ist bei trockenen Kieselensäuren stets sehr steil, während der Verlauf der langwelligen Seite stark von Art und Vorbehandlung des Materials abhängt:

Trägt die SiO_2 -Oberfläche ausschließlich freie, d.h. nicht wasserstoffverbrückte OH-Gruppen (dies ist normalerweise nur nach Ausheizen des Materials bei über 750°C der Fall (124), so ist die Bande bei 3750 cm^{-1} völlig symmetrisch. In den meisten Fällen finden sich jedoch außer den isolierten Silanolgruppen vicinale Paare (siehe auch Einleitung), die je nach gegenseitigem Abstand und räumlicher Orientierung über mehr oder weniger starke Wasserstoffbrücken verknüpft sind.

Die Absorptionsfrequenz der OH-Streckschwingungen wird mit zunehmender Bindungsenergie der H-Brücken zu kleineren Werten verschoben. Die Anwesenheit sehr schwach verbrückter Silanolgruppen führt zur Verbreiterung der Bande bei 3750 cm^{-1} an ihrer langwelligen Flanke unter Ausbildung einer Schulter um $3660 - 3680\text{ cm}^{-1}$. Liegen Silanolgruppenpaare mit stärkeren H-Brückenbindungen vor (vicinale Paare im engeren Sinne), zeigt das Spektrum eine breite Absorptionsbande mit Maximum um $3500 - 3550\text{ cm}^{-1}$.

Von mehreren Autoren werden definierte Absorptionsfrequenzen für untereinander wasserstoffverbrückte Silanolgruppen angegeben (9,85,160,161). Die Angaben stimmen nicht in allen Punkten überein; ihre gegenseitigen Abweichungen sind zweifellos damit zu erklären, daß die Bindungsenergien der Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Hydroxylgruppen je nach deren Abständen und Winkeln zueinander eine erhebliche Variationsbreite aufweisen und daß somit Lage und Breite der zugehörigen Absorptionsbanden von Probe zu Probe verschieden sein können.

Die Sorption von Wasser, Alkoholen oder anderen zur Ausbildung starker Wasserstoffbrücken befähigten Substanzen führt mit steigendem Bedeckungsgrad zu einer kontinuierlichen Verbreiterung der Bande um $3500 - 3550\text{ cm}^{-1}$ und Verschiebung des Absorptionsmaximums zu niedrigeren Frequenzen ($\nu_{\text{max}} \rightarrow 3400\text{ cm}^{-1}$).

Die Bande bei 3750 cm^{-1} wird durch geringe Mengen adsorbierter Wassers o.ä. nicht beeinflusst; erst mit Überschreitung eines bestimmten Mindestbedeckungsgrades nimmt ihre Intensität ab und verringert sich dann stetig (160,162).

Die Ursache für dieses Verhalten ist wahrscheinlich darin zu sehen, daß vicinal gepaarte Silanolgruppen als bevorzugte Adsorptionszentren fungieren, weil sie nach dem Schema (I)



je eine Molekel des Adsorptivs unter Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken anlagern können. Da die freie Beweglichkeit der adsorbierten Molekel eine besonders günstige Ausrichtung der beteiligten Gruppen erlaubt, ist die Bindungsenergie beider neu geknüpften Wasserstoffbrücken jeweils größer als die der gelösten Brücke zwischen den benachbarten Silanolgruppen. Somit ist auch der Energiegewinn bei diesem Vorgang größer als bei der Adsorption an eine isolierte Silanolgruppe nach



unter Ausbildung einer Wasserstoffbrücke. Die Belegung der verschiedenen Adsorptionszentren auf der Oberfläche erfolgt in der Reihenfolge abnehmender freier Adsorptionseenthalpien; folglich werden die isolierten Silanolgruppen erst nach Absättigung der günstig orientierten vicinalen Paare erfaßt (162).

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Absorptionsbanden bei 3750 cm^{-1} und $3500 - 3550\text{ cm}^{-1}$ keine eindeutigen Informa-

tionen über die Anwesenheit physisorbierten Wassers liefern - zumindest, wenn dessen Menge gering ist.

Eine Bande bei 1630 cm^{-1} wird den Deformationsschwingungen physisorbierter Wassermoleküle zugeschrieben (149). Nach Untersuchungen von Benesi, Jones (154), Little und Mathieu (163) zeigt aber auch das Spektrum sorgfältig getrockneter Kieseisäuren eine Absorptionsbande in diesem Bereich, die von den Autoren als Oberton von Si-O-Streckschwingungen interpretiert wird.

Bei $\nu < 1450\text{ cm}^{-1}$ ist die Durchlässigkeit des SiO_2 -Festkörpers nur noch gering; diese Wellenzahl stellt somit die langwellige Grenze für die Aufnahme hoch auflösender Transmissionspektren dar.

Die wesentlichen Merkmale der Spektren im mittleren IR-Bereich seien zusammengefaßt:

- a. Scharfe Bande bei 3750 cm^{-1} ; basiert auf Streckschwingungen freier Silanolgruppen, die isoliert oder in geminalen Paaren vorliegen können (85,149,150,155,164).
- b. Schulter an der langwelligen Flanke der Bande a. (bei $\nu_{\text{max}} 3660 - 3680\text{ cm}^{-1}$); beruht auf den Streck-schwingungen sehr schwach wasserstoffverbrückter Silanolgruppen (9,160).
- c. Breite Bande um $3500 - 3550\text{ cm}^{-1}$; beruht auf Streck-schwingungen stark gekoppelter Silanolgruppenpaare (vicinaler Paare i.e.S) (85,101).
- d. Sukzessive Verbreiterung der Bande c. und Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenzahlen ($\rightarrow 3400\text{ cm}^{-1}$) bei Physisorption von Wasser, Alkoholen o.ä.; dabei u.U. auch Intensitätsverringering, Ver-

breiterung und Verschiebung der Bande a.

8.1.2. Spektren im Bereich von 4000 bis 8000 cm^{-1}

Im Wellenzahlenbereich von 4000 bis 8000 cm^{-1} (nahes Infrarot) zeigen die Absorptionsspektren von Kieselsäuren mehrere Banden, die teils auf Obertonschwingungen, teils auf kombinierten Streck- und Deformationsschwingungen der Silanolgruppen beruhen (152,153).

Von großer praktischer Bedeutung ist die Tatsache, daß die Kombinationsschwingungen physikalisch adsorbierter Wassermolekeln spezifische Banden liefern, die nicht mit denen vicinal gepaarte Silanolgruppen zusammenfallen. Die intensivste dieser Banden liegt bei 5920 cm^{-1} ; aus ihrem Auftreten oder Nichtauftreten kann eindeutig entnommen werden, ob die Oberfläche der untersuchten Probe physisorbiertes Wasser trägt (152).

Auf Einzelheiten der Spektren im nahen Infrarotbereich soll hier nicht eingegangen werden.

8.2. Aufnahme quantitativ auswertbarer Spektren zwischen 2500 und 4000 cm^{-1}

Während die Bande um 3500 - 3550 cm^{-1} wegen ihrer Breite nur qualitative oder bestenfalls halbquantitative Aussagen über das Vorhandensein vicinal gepaarter Hydroxylgruppen liefert, kann die bei Abwesenheit größerer Mengen von physikalisch adsorbiertem Wasser scharfe Bande bei 3750 cm^{-1} zur quantitativen Bestimmung isolierter oder geminal gepaarter Silanolgruppen herangezogen werden. Voraussetzung dafür ist die Kenntnis des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .

Borello et al. (124) korrelierten die Gewichtsabnahme eines Preßlings von zuvor bei 750°C entgastem, nur noch freie OH-Gruppen tragendem Aerosil bei weiterem Ausheizen mit der Intensitätsverringering der Bande bei 3750 cm⁻¹ und berechneten daraus den molaren Extinktionskoeffizienten zu $\epsilon = (35 \pm 1) 1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Dieser Wert kann in der Praxis nicht zu quantitativen Bestimmungen der freien Silanolgruppen auf SiO₂ herangezogen werden: Das Ausheizen der Kieselsäure bei 750°C liefert ein Produkt, dessen Oberflächenbeschaffenheit erheblich vom ursprünglichen Material abweicht. Unterläßt man die Dehydratisierung, kommt es infolge physikalisch-chemischer Wechselwirkungen zwischen den dicht gepreßten Teilchen der Probe zu einer unvollständigen Trennung des IR-Bandensystems und einer Verringerung der Bandenintensität bei 3750 cm⁻¹ (165). Daneben hängt die Dichte des Preßlings und damit der Energieverlust durch Lichtstreuung an den Partikelgrenzflächen erheblich von der Methode des Pressens und der Beschaffenheit des Probenmaterials ab.

In Zusammenfassung aller verfügbaren diesbezüglichen Literaturangaben ist festzustellen, daß der Einsatz von Preßlingen zwar zur spektroskopischen Verfolgung von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen in situ hervorragend geeignet ist (17, 23, 24, 85, 124, 125), nicht aber zur routinemäßigen quantitativen Bestimmung der freien Silanolgruppen, weil mehrere nicht gut reproduzierbare Faktoren den Verlauf des Infrarotspektrums beeinflussen (165, 166).

Eine vielversprechende Alternative zur Verwendung von Preßlingen besteht darin, das Probenmaterial in Tetrachlorkohlenstoff zu suspendieren und das IR-Spektrum der Suspension quantitativ auszuwerten (165, 166).

Die Grundlagen und hier vorgenommene Versuche zur praktischen

Durchführung dieses Verfahrens sind im folgenden beschrieben.

8.2.1. Infrarotspektren von Aerosil in CCl_4

Feinteilige, hydroxylierte Kieselsäuren wie Aerosil lassen sich mit Tetrachlorkohlenstoff in gleichmäßige Suspensionen überführen. Bei genügend kleiner Teilchengröße des Feststoffes und richtiger Wahl des SiO_2 - CCl_4 -Mengenverhältnisses ist die Sedimentationsgeschwindigkeit sehr gering und kann für den zur Aufnahme von IR-Spektren benötigten Zeitraum vernachlässigt werden.

Genaue Untersuchungen über die Struktur von SiO_2 - CCl_4 -Suspensionen liegen, soweit hier bekannt, noch nicht vor. Aus der Verschiebung des Absorptionsmaximums isolierter Silanolgruppen von 3750 cm^{-1} nach 3700 cm^{-1} (9) und der Tatsache, daß hydrophobisierte Kieselsäuren in CCl_4 rasch sedimentieren ist jedoch zu schließen, daß starke Wechselwirkungen zwischen den oberflächenständigen Hydroxylgruppen und Tetrachlorkohlenstoffmolekeln für die Stabilität der Suspension verantwortlich sind.

Tetrachlorkohlenstoff besitzt annähernd den gleichen Brechungsindex wie SiO_2 ($\text{CCl}_4 : n_D^{20} = 1,4603$; bei SiO_2 je nach Dichte schwankend); an der Phasengrenzfläche zwischen beiden Substanzen wird sichtbares und infrarotes Licht nur sehr wenig oder gar nicht gebrochen. Die Suspensionen sind daher völlig klar, sofern keine Gaseinschlüsse in engen Poren des Festkörpers vorhanden sind. Im Infrarotspektrum treten praktisch keine Energieverluste und Bandenverbreiterungen durch Streuung auf.

In den Suspensionen sind die einzelnen Kieselsäurepartikel von Tetrachlorkohlenstoff umhüllt; es finden daher keine das Infrarotspektrum verändernde Wechselwirkungen zwischen

den Silanolgruppen benachbarter Partikel statt (166).

Reiner Tetrachlorkohlenstoff zeigt im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} praktisch keine IR-Absorption.

Somit lassen sich durch Einsatz des Probenmaterials als Suspension in Tetrachlorkohlenstoff zur Aufnahme quantitativ auswertbarer Infrarotspektren die mit der Verwendung von Preßlingen verbundenen, oben genannten Fehlerquellen ausschalten. Bedingung hierfür ist zunächst nur, daß Teilchenstruktur und Oberflächenbeschaffenheit der Substanz die Herstellung einer klaren, standfesten Suspension zulassen. Diese Bedingung wird von pyrogenen Kieselsäuren wie Aerosil erfüllt.

Läufer und Roy beschreiben in einer Patentanmeldung (166) ein "Verfahren zur Routinebestimmung der freien Silanolgruppen in pyrogenen Kieselsäuren", das in seinen Grundzügen zitiert sei:

Die zur Aufnahme der $\text{SiO}_2\text{-CCl}_4$ -Suspension dienende Meßküvette (Abb. 5) besteht aus zwei Deckplatten D aus Stein Salz, die durch einen Distanzring R voneinander getrennt sind und mittels Zugankerverschraubung zwischen zwei Spanplatten S festgezogen werden.

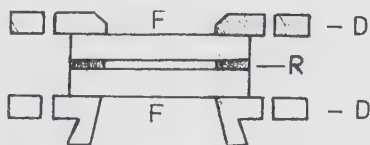


Abb. 5

Küvette für die IR-Spektroskopie von Aerosil in CCl_4 (I)

- D = Deckplatten
- R = Distanzring
- F = NaCl-Fenster

Zur Vorbereitung der Messung wägt man eine Probe von etwa 100 mg Kieselsäure in ein hohes Wägegläschen mit eingeschliffenem Deckel ein, gibt mittels einer 2-ml-Recordspritze so viel reinen, über aktivem Al_2O_3 getrockneten Tetrachlorkohlenstoff zu, daß man einen Gehalt von 50 mg Aerosil/ 1 ml CCl_4 erhält, rührt rasch mit dem Spatel um und verschließt das Wägegläschen.

Die erhaltene klare, pastöse, gerade noch fließfähige Suspension trägt man in den geöffneten Küvettenraum ein und verschließt die Küvette sofort mit der oberen Deckplatte, indem man diese zunächst seitlich versetzt auflegt und sodann in einem Zuge über den Distanzring zieht. Überschüssige Suspension wird dadurch abgestreift. Nach Festschrauben der oberen Spannplatte wird die Küvette unverzüglich in den Meßstrahlengang des IR-Spektrometers eingesetzt.

Während der Messung wird der Distanzring R ständig mit CCl_4 angefeuchtet, um ein Eintrocknen der Suspension zu vermeiden.

Aus in der Patentschrift abgebildeten, nach beschriebener Methode aufgenommenen Musterspektren geht hervor, daß die Intensität der Absorptionsbande freier Silanolgruppen bei 3700 cm^{-1} von nicht zu großen Mengen physikalisch adsorbierten Wassers nicht beeinflusst wird. Erst bei höheren Wassergehalten, wenn die maximale Extinktion der breiten Bande um $3400\text{ cm}^{-1} \approx E_{\text{max}}$ bei $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ wird, nimmt sie unter gleichzeitiger Verschiebung des Maximums nach 3680 cm^{-1} - 3660 cm^{-1} geringfügig ab.

Die Autoren ziehen aus diesem Befund den Schluß, daß freie Silanolgruppen in Gegenwart von CCl_4 mit Wassermolekeln nur passive Wasserstoffbrücken



ausbilden, durch die Lage und Intensität der zugehörigen IR-Bande wenig beeinflusst werden. (Siehe aber auch Abschnitt 8.1.1. zur Adsorption von Wasser und Alkoholen).

Einzelheiten zur quantitativen Auswertung der nach dem beschriebenen Verfahren aufgenommenen Spektren und über die Reproduzierbarkeit der gewonnenen Ergebnisse sind in der zitierten Patentanmeldung nicht angegeben.

Es sollte untersucht werden, inwieweit sich das von Läufer und Roy (165) beschriebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung freier Silanolgruppen unter praktischen Bedingungen eignet und wie gut die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist.

8.2.1.1. Durchführung

- I. Es wurde zunächst genau so verfahren, wie in der oben zitierten Patentanmeldung beschrieben.

Das Einwiegen der luftfeuchten oder bei verschiedenen Temperaturen entgasten Substanzproben und die Herstellung der CCl_4 -Suspension geschah in der trockenen Glovebox.

Es zeigte sich bald, daß bei Einhaltung der angegebenen Verfahrensweise eine Vielzahl von Fehlerquellen die Erzielung gut reproduzierbarer Ergebnisse verhindern:

- a. Die Dosierung der aus der Probeneinwaage berechneten CCl_4 -Menge mittels einer 2 ml fassenden Recordspritze gelingt nur ungenau.

Zwar kann die Genauigkeit durch Verwendung einer Mikrobürette verbessert werden, da aber während des dabei zwangsläufig langsamen Zutropfens relativ große Mengen an CCl_4 verdampfen (bei Raumtemperatur in der Glovebox), ist die genaue SiO_2 -Konzentration der erhaltenen Suspension nur durch erneute Wägung nach der CCl_4 -Zugabe zu ermitteln.

- b. Bei Aerosilen, die - wie die hier verwendeten - jahrelang gelagert wurden, sind die einzelnen Partikel in wechselndem Ausmaß zu größeren, lockeren Verbänden zusammengebacken, die auch durch längeres Verrühren mit Tetrachlorkohlenstoff nicht vollständig dispergiert werden können.

Die dadurch bedingte Inhomogenität der Suspension ist äußerlich leicht an deren Fließverhalten zu erkennen.

Möglicherweise kann diese Fehlerquelle durch Einsatz eines Ultraschallgebers zum gleichmäßigen Dispergieren der Kieselsäure beseitigt werden. Versuche dazu wurden nicht durchgeführt.

- c. Die Überführung der Suspension in den Küvettenraum, das seitliche Abstreifen der überschüssigen Menge und das Verschließen der Küvette gelang nicht, ohne daß sich dabei durch Abfließen, Verdunstung und Auspressen von CCl_4 das Mischungsverhältnis der Paste zugunsten der Kieselsäure änderte. Weiterhin gelang es selten, die Küvette ohne Einschluß von Luftblasen zu verschließen.
- d. Es konnte kein gut geeignetes Material für den Distanz- und Dichtungsring der Küvette gefunden werden:

Relativ wenig verformbare Materialien wie die üblicherweise verwendeten Blei- oder Teflondichtungen erlaubten nicht das CCl_4 -dichte Verschließen der Küvette, weil das beim Abstreifen der überständigen Suspension zwischen Distanzring und NaCl-Fenster verbleibende Aerosil ein glattes Anpressen verhinderte. Daher trocknete die Suspension während der Aufnahme des Spektrums rasch aus; eine Befeuchtung mit CCl_4 von außen, wie in der Patentschrift beschrieben, brachte

keinerlei Abhilfe und trug lediglich zur Verunreinigung des Spektrographen bei.

Bei Verwendung eines Distanzringes aus Viton ließ sich die Küvette dicht verschließen und das Austrocknen während der Messung verhindern. Dabei mußte jedoch der Nachteil in Kauf genommen werden, daß die Verformbarkeit des Vitons und sein starkes Quellen bei Kontakt mit Tetrachlorkohlenstoff eine gute Reproduzierbarkeit der Schichtdicke verhinderte.

Die unter a. und b. beschriebenen Fehlerquellen sind relativ unbedeutend und können durch geeignete Maßnahmen zumindest weitgehend ausgeschaltet werden.

Dagegen sind die durch die unter c. und d. geschilderten Ursachen bewirkten Meßfehler sehr erheblich. Es wurden verschiedene Detailveränderungen der Verfahrensweise erprobt, die jedoch alle nicht zu einer entscheidenden Verbesserung der Ergebnisse beitragen konnten.

II. Es wurde versucht, die im vorangegangenen Abschnitt unter c. und d. geschilderten Fehlerquellen durch folgende Abänderungen der Methodik auszuschalten:

Statt der zerlegbaren, erst nach Einfüllen der $\text{SiO}_2\text{-CCl}_4$ -Suspension zu verschließenden Küvette, Abb. 5, wurde eine fest verschraubte Küvette mit zwei seitlichen Einfüllstutzen verwendet, wie sie in der Abb. 6 dargestellt ist.

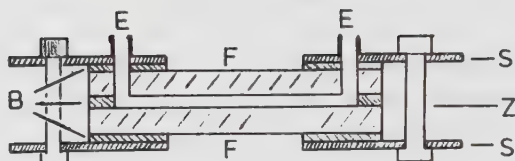


Abb. 6

Küvette für die IR-Spektroskopie von Aerosil in CCl_4 (II)

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| S = Spannrahmen | F = NaCl-Fenster |
| Z = Zugankerschrauben | E = Einfüllstutzen |
| B = Bleidichtungen | |

Diese Küvette bot gegenüber der vorher verwendeten den Vorteil, daß sie völlig dicht war und daß sie eine konstante Schichtdicke aufwies.

Das Einfüllen der Suspension durch die seitlichen Stutzen der Küvette geschah mittels einer Recordspritze ohne aufgesetzte Kanüle.

Es erwies sich, daß auch diese Anordnung nicht zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse geeignet war:

Beim Einpressen der Suspension fand an der Austrittsöffnung der Recordspritze (lichte Weite $\sim 1,5$ mm) und im Einfüllstutzen der Küvette ($\phi < 1$ mm) eine weitgehende Entmischung statt; die in den Küvettenraum gelangende Flüssigkeit wies einen wesentlich geringeren SiO_2 -Gehalt auf als die eingesetzte Suspension.

Zwar konnte dieser Effekt durch Erweiterung der

Durchtrittsöffnungen an der Küvette auf eine lichte Weite von $\approx 1,5$ mm gemildert, nicht aber völlig ausgeschaltet werden. Letzteres gelingt wohl nur bei Verwendung von Küvetten mit mehrere Millimeter weiten Einfüllstutzen und von entsprechend dimensionierten Spritzen.

Da besser geeignete Küvetten und Spritzen nicht zur Verfügung standen und die zu erwartenden Ergebnisse den finanziellen Aufwand ihrer Beschaffung oder Anfertigung nicht zu rechtfertigen schienen, wurde auf weitere Versuche nach dieser Verfahrensweise verzichtet.

Die Reproduzierbarkeit der nach dieser Methode mit den verfügbaren Küvetten aufgenommenen Spektren war noch schlechter als bei dem unter I beschriebenen Verfahren.

III. In Ermangelung einer besseren Methode wurden alle im folgenden wiedergegebenen Spektren nach dem in seinen Grundzügen unter I. beschriebenen Verfahren aufgenommen, dessen wichtigste Einzelheiten zusammengefaßt seien:

- a. Vorbereitung der Aerosile durch je 24stündige Vakuum-entgasung bei 20° , 140° , 180° , 220° oder 450°C .
- b. Einwiegen der Aerosile in der trockenen Glovebox, Zugabe von über Molekularsieb $5 \text{ \AA}$ getrocknetem CCl_4 aus einer Mikrobürette zum Erhalt von Suspensionen mit 30 mg SiO_2 pro ml CCl_4 . (Abweichung von der in zitierter Patentschrift gegebenen Konzentration von 50 mg/ml ; erwies sich als günstiger, weil das blasenfreie Eintragen in die Küvette erleichtert wird).

- c. Einbringen in die in Abb. 5, S.43 wiedergegebene Küvette. Distanzring aus Viton; Küvettenlänge $\approx 0,8$ mm (wegen Verformung des Vitons nicht genau reproduzierbar; andere Materialien mangels Dichtigkeit noch weniger geeignet).
- d. Aufnahme des Infrarotspektrums im Bereich von $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ (bei 2400 cm^{-1} beginnt starke IR-Absorption des CCl_4). Im Vergleichsstrahl Küvette mit CCl_4 , Schichtdicke $0,7$ mm. Meßgerät: IR-Gitterphotospektrometer Perkin-Elmer 421. Ordinatendehnungsfaktor 1; automatische Spaltbreitenkorrektur.

8.2.1.2. Auswertung der Spektren

- a. Die qualitative Auswertung der nach oben beschriebener Methode aufgenommenen Spektren ergab folgendes Bild:

Bei luftfeuchten Aerosilen, die ohne jede Vorbehandlung mit CCl_4 verrührt wurden, zeigt das Spektrum eine an der kurzwelligen Flanke steile, im Maximum und an der langwelligen Flanke deutlich verbreiterte Bande mit $\nu_{\text{max}} = 3640 - 3660 \text{ cm}^{-1}$ (isolierte OH-Gruppen; über passive H-Brücken mit adsorbierten Wassermolekeln verknüpft). Diese geht über in eine sehr breite Bande mit Maximum bei $3400 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ und wenig geringerer Maximalabsorption (stark H-verbrückte OH-Gruppen und adsorbiertes Wasser). Die Absorption bleibt bis 2500 cm^{-1} größer als bei 4000 cm^{-1} (Fig. 1)

Die Spektren der bei 20° und 140°C entgasten Aerosile zeigen eine relativ scharfe Bande mit $\nu_{\text{max}} = 3680 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ (isolierte OH-Gruppen), die an ihrer langwelligen Flanke verbreitert ist und in eine breite Bande um 3500 cm^{-1} (vicinale OH-Paare, eventuell H_2O) übergeht. Von 3440 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} nimmt die Durchlässigkeit stetig zu und er-

reicht schließlich den bei 4000 cm^{-1} gemessenen Wert. (Fig. 2). Es besteht kein signifikanter Unterschied in den Spektren der bei verschiedenen Temperaturen entgasten Proben.

Die Spektren der bei 180° und 220°C entgasten Kieselensäuren zeigen eine scharfe Bande mit $\nu_{\text{max}} = 3690 - 3700\text{ cm}^{-1}$, die in eine annähernd horizontale Schulter zwischen 3480 und 3580 cm^{-1} übergeht (Fig. 3)

Die bei 450°C entgasten Aerosile liefern eine sehr scharfe Bande bei 3700 cm^{-1} , die an ihrer langwelligen Basis verbreitert ist. Eine ausgeprägte Schulter (von vicinalen OH-Paaren) tritt nicht auf (Fig. 4)

b. Die quantitative Auswertung der Spektren erfolgte nach dem Basis-Linien-Verfahren (167) auf Grundlage des Lambert-Beer'schen Gesetzes (168)

$$(I) \quad I_{\text{max}} = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$$

I_{max} = Durchlässigkeit im Absorptionsmaximum
 I_0 = Durchlässigkeit an der Basislinie
 ϵ = molarer Extinktionskoeffizient
 $(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
 c = Konzentration der absorbierenden Spezies
 $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$
 d = Schichtdicke (cm)

In vorstehender Formulierung gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz ursprünglich für in einem spektroskopisch indifferenten Lösungsmittel gelöste Stoffe, ist aber bei passender Umrechnung der Konzentrationsangaben in gleicher Weise für die Spektroskopie von Oberflächengruppen auf Festkörpern anwendbar (149).

Durch Umformung erhält man aus (I)

$$(II) \quad \frac{I_o}{I_{\max}} = e^{\epsilon \cdot c \cdot d},$$

$$(III) \quad \ln \frac{I_o}{I_{\max}} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \text{oder}$$

$$(IV) \quad \log \frac{I_o}{I_{\max}} = 2,303 \quad \epsilon \cdot c \cdot d$$

Für die quantitative Bestimmung isolierter Silanolgruppen auf SiO_2 -Oberflächen folgt aus Gleichung (IV): Sind die spezifische Oberfläche der untersuchten Kieselsäure, der SiO_2 -Gehalt der CCl_4 -Suspension, die effektive Küvettenlänge und der molare Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\text{OH}, 3700 \text{ cm}^{-1}}$ (in CCl_4) bekannt, läßt sich aus $I_{\max}$ und I_o unmittelbar die Flächendichte der isolierten Silanolgruppen berechnen.

Ist - wie im vorliegenden Fall - ϵ unbekannt, so liefert die Absorption der Bande bei 3700 cm^{-1} ein relatives Maß für den Gehalt an isolierten OH-Gruppen auf verschiedenen Proben, wenn die Konzentration der CCl_4 -Suspensionen und die Küvettenlänge konstant gehalten werden.

Da für die hier beschriebenen Untersuchungen keine Vergleichssubstanz mit genau bekanntem Gehalt an isolierten Silanolgruppen zur Verfügung stand, beschränkte sich die quantitative Auswertung der Infrarotspektren jeweils auf die Berechnung von $A = \log I_o / I_{\max}$ der Bande bei 3700 (~ 3680) cm^{-1} . I_o wurde dabei aus der Basislinie der Untergrundabsorption zwischen 4000 und 2500 cm^{-1} ermittelt.

Die Absorption der Bande bei 3700 cm^{-1} , $A = \log I_o / I_{\max}$, sollte bei den Spektren verschiedener, aber jeweils unter

identischen Bedingungen vorbereiteter Proben des gleichen Aerosils stets gleich groß sein. Somit liefert die Streubreite der tatsächlich gemessenen Werte ein Maß für die Brauchbarkeit der angewandten Methode.

8.2.1.3. Ergebnisse

Eine Auswahl der nach vorstehend beschriebenen Methoden angefertigten und ausgewerteten Infrarotspektren ist in Fig. 1 - 4 , Seite 55 und 56 wiedergegeben.

Während die Spektren der nicht entgasten Aerosile (Fig.1) sich bezüglich Lage und Breite der Banden für isolierte Silanolgruppen und für vicinale OH-Paare oder adsorbiertes Wasser deutlich von allen anderen Spektren unterschieden, hatte die Entgasungstemperatur im Bereich zwischen 20° und 140°C keinen signifikanten Einfluß auf das Aussehen der Spektren (Fig.2)

Daraus ist zu schließen, daß die Entgasung bei Raumtemperatur zur vollständigen Entfernung von physikalisch adsorbiertem Wasser führt oder zumindest so wenig Wasser auf der Oberfläche hinterläßt, daß das Infrarotspektrum davon kaum beeinflusst wird. Aus den unter 8.1.1. genannten Gründen ist keine definitive Aussage darüber möglich, ob das Wasser vollständig oder nur bis auf geringe Restmengen desorbiert wurde.

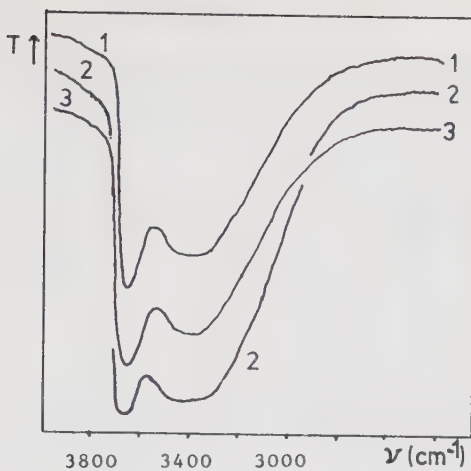
Die bei 180°C und 220°C entgasten Proben lieferten eine schärfere Bande bei 3700 cm^{-1} und eine weniger intensive (zu einer Schulter abgeflachte) Bande zwischen 3480 und 3580 cm^{-1} als die bei niedrigeren Temperaturen entgasten Aerosile (Fig. 3)

Daraus folgt, daß zwischen 140°C und 180°C die Kondensation

vicinaler Silanolgruppen zu Siloxanbrücken einsetzt, womit sich die Menge der H-verbrückten Oberflächengruppen deutlich verringert (Fig. 3).

Aus den Spektren der bei 450°C entgasten Proben wird deutlich, daß bei dieser Temperatur der weitaus größte Teil der vicinal gepaarten Silanolgruppen durch Kondensation von der Oberfläche entfernt wird (Fig. 4).

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Spektren sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.



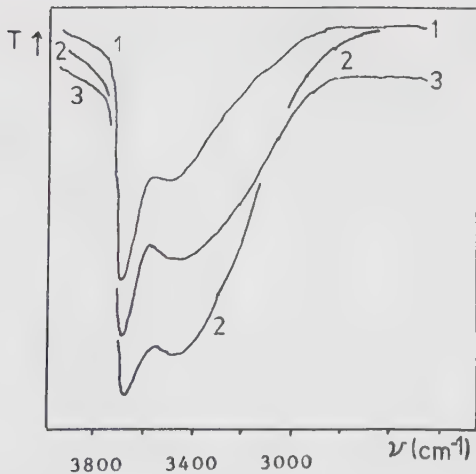
1=Ae st 65

2=Ae st 59

3=Ae 2491

Fig. 1

IR-Spektren luftfeuchter Aerosile
in CCl_4



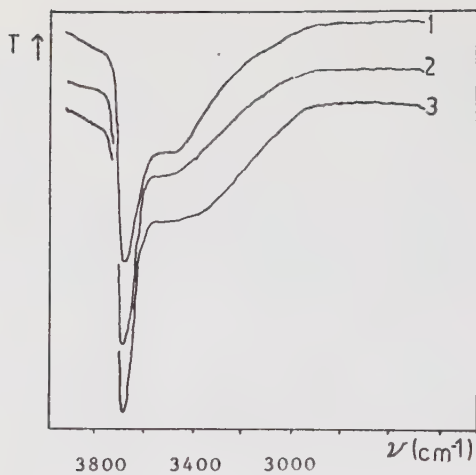
1=Ae st 65

2=Ae st 59

3=Ae 2491

Fig. 2

IR-Spektren bei 20° C entgaster
Aerosile in CCl_4



1=Ae st.65

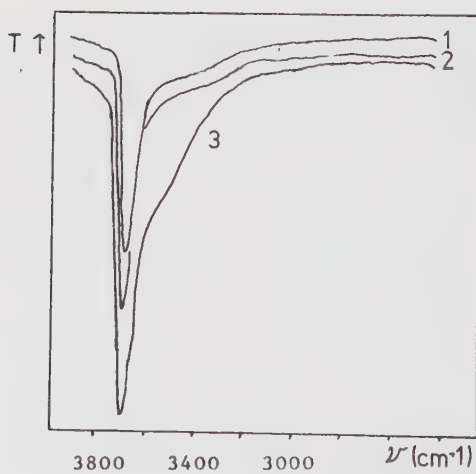
2=Ae st 59

3=Ae 2491

Fig. 3

IR-Spektren bei 180° C entgaster

Aerosile in CCl_4



1=Ae st 65

2=Ae st 59

3=Ae 2491

Fig. 4

IR-Spektren bei 450° C entgaster

Aerosile in CCl_4

Tabelle 3: Quantitative Auswertung der IR-Spektren
von Aerosilen in Tetrachlorkohlenstoff

Substanz	Temp. ¹⁾ (°C)	A ²⁾	Mittelwert ³⁾
Ae st 59	-	0,57666	0,53527
"	-	0,45593	
"	20	0,46798	
"	20	0,55815	
"	140	0,64529	
"	140	0,45039	
"	180	0,71786	
"	180	0,43700	
"	220	0,36494	
"	220	0,42520	
"	450	0,62137	
"	450	0,87506	
"	450	0,36265	
Ae st 65	20	0,48177	0,54197
"	20	0,53056	
"	140	0,43231	
"	140	0,65550	
"	180	0,37272	
"	220	0,68739	
"	220	0,55584	
"	220	0,52365	
"	220	0,73569	
"	450	0,49601	
"	450	0,43933	
"	450	0,59292	
Ae 2491	20	1,27875	1,09730
"	20	1,49831	
"	140	0,77360	
"	180	0,84030	
"	220	1,34025	
"	450	1,19498	
"	450	0,75492	

1) Entgasungstemperatur

2) Absorption der Bande um 3700 cm^{-1} ; $A = \log I_0/I_{\text{max}}$

3) Mittelwert für alle A ohne Berücksichtigung der verschiedenen Entgasungstemperaturen

Aus den in der Tabelle 3 aufgeführten Werten für $A = \log I_0/I_{\max}$ der Bande um 3700 cm^{-1} ist folgendes zu entnehmen:

Die Streuung der Werte ist so groß, daß einzelne Spektren keine auch nur annähernd genaue Aussage über die Zahl der isolierten Silanolgruppen auf der jeweils untersuchten Aerosilprobe liefern. Demzufolge kann aus den Werten auch nicht entnommen werden, wie sich die Zahl der freien Hydroxylgruppen durch Entgasung bei verschiedenen Temperaturen ändert.

Das Mittel aller am jeweiligen Aerosil gemessenen Absorptionswerte beträgt für

<u>Ae st 59:</u>	<u>0,53527</u>	(aus 13 Einzelwerten),
<u>Ae st 65:</u>	<u>0,54197</u>	(aus 12 Einzelwerten) und
<u>Ae 2491:</u>	<u>1,09730</u>	(aus 7 Einzelwerten).

Diese Mittelwerte sind den Mengen der auf den Oberflächen der drei Aerosile gebundenen Silanolgruppen (Ae st 65: 100 mVal OH/100 g; Ae st 59: 114 mVal OH/100 g; Ae 2491: 220 mVal OH/100 g; jeweils nach Entgasung bei 180°C , siehe 7.1.2.) und wohl auch den Mengen der isolierten OH-Gruppen annähernd proportional. In Anbetracht der großen Fehlerbreite (Abweichungen bis $\pm 35\%$ des Mittelwertes) und der Tatsache, daß die den Mittelwerten zugrunde liegenden Einzelmessungen an bei sehr unterschiedlichen Temperaturen entgasten Proben durchgeführt wurden, muß diese Proportionalität jedoch als recht zufällig betrachtet werden.

8.3. Zusammenfassung

Es wurden Infrarotspektren von bei verschiedenen Tempera-

turen entgasten Aerosilen in CCl_4 -Suspensionen definierter Konzentration im Bereich von $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

Ziel der Versuche war neben qualitativer Verfolgung der Dehydratation und Dehydroxylierung bei der Entgasung die Prüfung eines von Läufer und Roy (1965) zum Patent angemeldeten Verfahrens zur routinemäßigen Bestimmung der isolierten Silanolgruppen auf Aerosiloberflächen hinsichtlich seiner praktischen Durchführbarkeit und der Genauigkeit der Ergebnisse.

Die Absorptionsbande isolierter Silanolgruppen liegt in den Spektren luftfeuchter Aerosile bei $\nu_{\text{max}} = 3660 - 3670 \text{ cm}^{-1}$; sie ist im Maximum und besonders an der langwelligen Flanke stark verbreitert. Entgasung der Proben bei 20°C und 140°C führte zur Verschiebung dieser Bande nach $\nu_{\text{max}} = 3690 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ und Verringerung ihrer Breite. Die Steigerung der Entgasungstemperatur auf 180° , 220° und 450°C hatte keinen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums, während sich die Bandenbreite weiter verringerte.

Die luftfeuchten Kieselsäuren liefern eine sehr breite Bande mit Maximum um 3400 cm^{-1} , die auf den OH-Streckschwingungen adsorbierten Wassers und damit in Wechselwirkung stehender vicinaler Silanolgruppenpaare beruht. Durch Entgasung der Proben bei 20°C und 140°C verschob sich diese Bande nach $\nu_{\text{max}} = 3480 - 3500 \text{ cm}^{-1}$; mit Steigerung der Entgasungstemperatur auf 180° und 220°C wurde sie zu einer horizontalen Schulter zwischen 3480 und 3580 cm^{-1} mit deutlich geringerer Absorption. Nach Entgasung bei 450°C war diese Bande verschwunden; es verblieb eine Verbreiterung der 3700 cm^{-1} -Bande an ihrer langwelligen Basis.

Die Veränderung der Infrarotspektren mit der Entgasung bei verschiedenen Temperaturen stehen im Einklang mit den Ergebnissen der im Abschnitt 7 beschriebenen Untersuchungen,

nach denen physikalisch adsorbiertes Wasser im Hochvakuum schon bei Raumtemperatur praktisch vollständig desorbiert wird und oberhalb von $\sim 140^{\circ}\text{C}$ die mit steigender Temperatur fortschreitende Kondensation vicinaler, d.h. wasserstoffverbrückter Silanolgruppenpaare einsetzt.

Die quantitative Auswertung der Spektren durch Bestimmung der Absorption der Bande bei 3700 cm^{-1} nach dem Basis-Linien-Verfahren bestätigte die schon während der Probenvorbereitung gemachten Feststellungen, daß eine Vielzahl von Fehlerquellen die praktische Nutzbarkeit des von Läufer und Roy beschriebenen Verfahrens stark beeinträchtigt.

Die Streubreite der Ergebnisse ist so groß, daß wenige Einzelmessungen nicht zur quantitativen Bestimmung der isolierten Silanolgruppen auf einer gegebenen Substanz mit guter Genauigkeit ausreichen können.

Die aus 13 (Ae st 59), 12 (Ae st 65) und 7 (Ae 2491) Einzelwerten errechneten Mittelwerte der Absorption bei 3700 cm^{-1} sind den aus anderen Messungen ermittelten (siehe 7.4.) oder abgeschätzten Gehalten der jeweiligen Aerosile an isolierten und geminal gepaarten Silanolgruppen näherungsweise proportional.

Wichtige Aussagen über die räumliche Anordnung der Silanolgruppen auf Kieselsäureoberflächen können aus der Stöchiometrie ihrer Umsetzung mit tri- und tetrafunktionellen Reagenzien gewonnen werden. Untersuchungen auf diesem Gebiet liegen von zahlreichen Autoren vor, von denen hier nur einige genannt seien:

Boehm, Schneider und Arendt (84) setzten die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von entgastem Aerosil mit AlCl_3 und BCl_3 um und bestimmten anschließend den Gehalt der Produkte an Chlor und Aluminium bzw. Bor. Aus den Mengenverhältnissen $\text{Al}:\text{Cl}$ bzw. $\text{B}:\text{Cl}$ konnte leicht berechnet werden, wie groß die Zahl der monofunktionell gebundenen, z.B. Si-O-AlCl_2 , und bifunktionell gebundenen Gruppen, z.B. $(\text{Si-O})_2=\text{Al-Cl}$, war. Aussagen von guter Genauigkeit konnten in der zitierten Arbeit jedoch nicht gewonnen werden, weil seinerzeit keine exakte Methode zur Bestimmung der insgesamt auf der Oberfläche vorhandenen Silanolgruppen und des physikalisch adsorbierten Wassers zur Verfügung stand.

Peri (23) führte Umsetzungen von Silicagel mit SiCl_4 und AlCl_3 durch und berechnete aus den gebundenen Chlor- bzw. Aluminiummengen den Anteil der bifunktionell umgesetzten Reagenzien. Er fand dabei, daß bei nicht zu hohen Temperaturen ausgeheiztes Kieselgel fast ausschließlich über gepaarte Hydroxylgruppen verfügt, die jeweils paarweise, z.B. zu $(\text{SiO})_2\text{AlCl}$, reagieren. Er unternahm allerdings keine Messungen der Gesamtzahl an Silanolgruppen und konnte daher keine Aussagen über die Vollständigkeit der Umsetzung mit den eingesetzten Reagenzien machen. Nicht zuletzt aus den bei diesen Untersuchungen gewonnen Ergebnissen entwickelte Peri sein oben vorgestelltes Modell der Kieselsäureoberflächen (siehe Einleitung).

Armistead et al. (85) untersuchten die Stöchiometrie der Umsetzung von Aerosil mit TiCl_4 , BCl_3 und $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ und fanden dabei, daß im Gegensatz zu Peri's Ergebnissen nur etwa zwei Drittel der oberflächenständigen Silanolgruppen paarweise mit den genannten Substanzen reagieren, während der Rest je ein Molekül der Chlorverbindung chemisorbiert, z.B. $\text{>Si-O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Die Autoren ziehen aus ihren Befunden den Schluß, daß Peri's Oberflächenmodell die tatsächlichen Verhältnisse unzureichend beschreibt. Sie schlagen statt dessen folgendes Modell der Oberflächenstruktur vor: Teile der Oberfläche entsprechen der (100)-Fläche des β -Cristobalits mit geminalen Silanolgruppenpaaren (wie im Peri-Modell), während andere Bezirke der (0001)-Fläche des β -Tridymits mit isolierten OH-Gruppen ähneln. Die beiden Flächenstrukturen liegen in einem mosaikartigen Muster nebeneinander vor. Die Tatsache, daß nach eigenen Befunden die Flächendichte der isolierten OH-Gruppen beim Ausheizen bis 600°C mit $1,4 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$ praktisch konstant bleibt, während die Zahl der gepaarten Silanolgruppen mit steigender Ausheiztemperatur stetig abnimmt, erklären die Autoren damit, daß nur die Hydroxylgruppen in den "Cristobalit-Bezirken" in diesem Temperaturbereich zu Kondensationsreaktionen befähigt seien.

Berg und Unger (86) behandelten Silicagel mit Phenylchlor-silanen und ermittelten die Stöchiometrie der Umsetzungen durch Bestimmung der Chlorid- und Kohlenstoffgehalte an den Produkten, der Abnahme der OH-Konzentration und der Gewichtszunahme der Probe durch die Reaktion. Sie fanden, daß Phenyltrichlorsilan und Diphenylchlorsilan je nach Vorbehandlungstemperatur des Kieselgels in wechselnden Mengenverhältnissen mono- und bifunktionell mit der Oberfläche reagieren. Ihre Ergebnisse decken sich teilweise mit den Befunden Peri's (23), zum Teil entsprechen sie den von Armistead et al. gemachten Beobachtungen.

In den folgend beschriebenen Versuchen sollte die Umsetzung von Trichlorsilan, SiHCl_3 , mit den Silanolgruppen des Aerosils verfolgt werden. Aus den Mengenverhältnissen des als Si-H an die Oberfläche gebundenen Wasserstoffs und des als Si-Cl vorliegenden Chlors sollten Aussagen über die Stöchiometrie der Reaktion und nach Möglichkeit der Oberflächenstruktur gewonnen werden.

Ein besonderer Vorteil der Verwendung von Trichlorsilan anstelle von Alkyl- oder Arylchlorsilanen liegt darin, daß die nach der Umsetzung an die Oberfläche gebundenen Si-H-Gruppen quantitativ einfacher und genauer zu bestimmen sind als der Kohlenstoffgehalt von organisch modifizierten Substanzen.

9.1. Durchführung

9.1.1. Vorbereitung des Trichlorsilans, Eigenschaften

Für diese Versuche stand Trichlorsilan in technischer Reinheit zur Verfügung, das in einer 2-l-Stahlflasche angeliefert wurde. Zur Reinigung und Aufbewahrung unter völligem Luftausschluß wurde die Substanz unter Feinvakuum bei Kühlung der Vorlage mit Trockeneis/Methanol portionsweise in etwa 150 ml fassende Ampullen destilliert und darin eingeschmolzen. Die Ampullen waren mit je drei zu dünnen, geschlossenen Spitzen ausgezogenen Rohransätzen versehen, die später die Entnahme kleiner Mengen von SiHCl_3 unter Luftausschluß und das erneute Zuschmelzen des Behälters gestatteten.

Trichlorsilan ist eine leichtbewegliche, farblose Flüssig-

keit, deren Siedepunkt bei $31,5^{\circ}\text{C}$ und Schmelzpunkt bei $-128,2^{\circ}\text{C}$ liegen (87). An der Luft raucht es stark; der Dampf ist sehr leicht entzündlich und im Gemisch mit Luft in weiten Mischungsgrenzen explosiv, wobei die Entzündung schon durch schwach erwärmte Körper oder unter Umständen spontan erfolgen kann (88,89). Von Wasser wird es sehr heftig unter Bildung von H_2 , HCl und Kieselsäuren zersetzt. Diese Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Wasser macht es unerlässlich, daß alle Arbeiten mit SiHCl_3 in hermetisch geschlossenen Apparaturen unter Schutzgas oder im Hochvakuum durchgeführt werden.

9.1.2. Vorbereitung des Aerosils, Durchführung der Umsetzung

Fast alle Versuche wurden an Aerosil st 65, in einem Fall an Aerosil st 59 vorgenommen.

Da die Behandlung des Aerosils mit SiHCl_3 wegen dessen niedrigen Siedepunktes in der Gasphase erfolgen mußte, wurde für die Reaktion folgende Anordnung gewählt (Abb. 7)

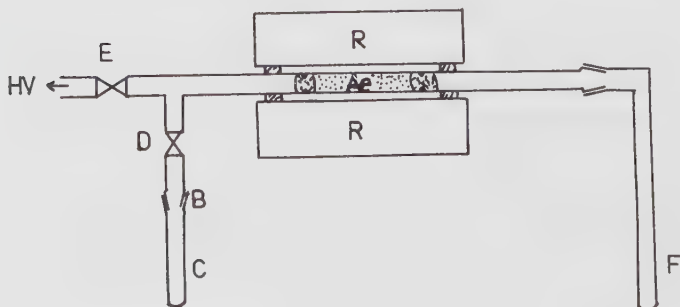


Abb. 7
Apparatur zur Gasphasenbehandlung von Aerosil

Ae = Aerosil-Füllung
R = Rohrofen
E = Hahn zur Vakuumanlage
D = Hahn zum Substanzfinger
B = Kernschliff NS 14,5
C,F = Finger, die wechselweise mit fl. N₂
gekühlt werden

Das Aerosil Ae befand sich in lockerer Schüttung zwischen zwei durch in die Rohrwand eingeschmolzene Dornen fixierte Glaswattepfropfen. Das Rohr mit der Substanzfüllung konnte durch einen über ein Kontaktthermometer, Relais und Transformator geregelten Rohrofen beheizt werden. Die Abweichungen von der Solltemperatur betrugen bei diesem Regelsystem im Bereich von 150-200°C etwa $\pm 4^\circ\text{C}$.

Vor der Umsetzung mit SiHCl₃ wurde das Aerosil jeweils 24 Stunden bei 180°C über den Hahn E bei geschlossenem D im Hochvakuum ($p \sim 10^{-5}$ Torr) entgast, wobei der Finger C noch nicht angeschlossen war. Nach der Entgasung wurde die Apparatur über E mit über P₄O₁₀ und Kühlfallen getrocknetem Stickstoff befüllt und der Hahn D bei fortlaufendem Stickstoffstrom geöffnet. Diese Maßnahme sollte die Möglichkeit des Luftzutrittes beim folgenden Anschließen des mit SiHCl₃ gefüllten Glasfingers auf ein Mindestmaß reduzieren.

Durch Destillation im Vakuum unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurde der Finger C mit ~ 10 ml Trichlorsilan gefüllt, mit trockenem Stickstoff belüftet und an den Schliff B der Apparatur angeschlossen.

Im Anschluß daran wurde die gesamte Apparatur erneut evakuiert, wobei das SiHCl₃ zur Entfernung von mögli-

licherweise mitkondensiertem HCl kurzfristig auftauen gelassen und dann erneut mit fl. N_2 eingefroren wurde. Schließlich wurde der Hahn E geschlossen und das Trichlorsilan durch wechselweises Kühlen und Erwärmenlassen bei C und F 8 bis 16 Stunden über die Aerosilprobe getrieben.

Das überschüssige $SiHCl_3$ wurde nach der Reaktion im Finger C eingefroren, nach Schließen des Hahns D entfernt, und die Aerosilprobe weitere 24 Stunden im Hochvakuum entgast.

9.1.3. Chloridbestimmung

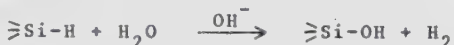
Zur Bestimmung des Chloridgehaltes der nach 9.1.2. behandelten Proben wurde das Material in der Glovebox in mit Polyäthylendeckeln verschließbare, gewogene Glasgefäße gefüllt. Nach Ermittlung der Einwaage durch erneute Wägung wurde mit einer Injektionsnadel 5N NaOH in die Gefäße eingespritzt, bis das Aerosil vollständig von der Natronlauge bedeckt war. Durch dieses Verfahren wurde verhindert, daß die chlorierten Substanzen schon vor der Analyse im Kontakt mit feuchter Luft einen Teil ihres Chloridgehaltes durch Hydrolyse verloren.

Das Aerosil-NaOH-Gemenge wurde bis zur völligen Auflösung der Kieselsäure erwärmt, auf ca. 50 ml verdünnt, mit HNO_3 angesäuert und mit einer 0,1 N $AgNO_3$ -Lösung titriert. Die Ermittlung des Endpunktes erfolgte potentiometrisch über je eine Silber- und Kalomелеlektrode mit Hilfe eines pH-Meßgerätes. Am Äquivalenzpunkt des Systems $Ag^+/Cl^-/AgCl$ beträgt die Potentialdifferenz der Elektroden 272 mV.

9.1.4. $\geq$ Si-H-Bestimmung

Zur quantitativen Bestimmung von Si-H-Gruppen stehen zwei grundsätzlich verschiedene Methoden zur Verfügung.

a. In alkalischen wässrigen Lösungen reagieren Si-H-Gruppen nach



zu Silanolgruppen und Wasserstoff. Die Menge des Wasserstoffs und damit der Si-H-Gruppen kann in Gasbüretten bestimmt werden (90).

b. Quecksilber-II-chlorid wird von Si-H-Verbindungen nach der Gleichung



reduziert. Das gebildete Hg_2Cl_2 kann unter Komplexbildung in Kaliumjodidlösung mit einer überschüssigen, bekannten Menge Jodlösung zu HgJ_4^{2-} oxidiert, der Jodverbrauch durch Rücktitration mit Thiosulfatlösung bestimmt und daraus die Si-H-Menge berechnet werden (91).

Für die hier durchgeführten Analysen wurde meist das unter a) beschriebene Verfahren angewendet, weil das für die Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff benutzte Gerät (Abb.3, Seite 20) zur Verfügung stand und die im Abschnitt 4.6.1. beschriebene, routinemäßig beherrschte Methode hier unverändert übernommen werden konnte. Der einzige Unterschied zwischen den Bestimmungen der $\geq\text{Si-OH-}$ und der $\geq\text{Si-H-}$ Gruppen bestand darin, daß dort CH_3MgJ -Lösung, hier aber 5 N NaOH-Lösung als Reagenz verwendet wurde.

An einer Probe wurden die Methoden a) und b) zum Ver-

gleich in jeweils drei getrennten Bestimmungen nebeneinander durchgeführt. Es ergab sich, daß die durch jodometrische Titration gemessenen Si-H-Gehalte im Mittel um ~13% unter den nach dem gasvolumetrischen Verfahren gewonnen Werten lagen, und eine erheblich größere Streuung aufwiesen: Die jodometrisch ermittelten Werte betrugen 50,6, 43,24 und 48,45, im Mittel 47,43 mVal SiH/100 g Aerosil, während gasvolumetrisch 54,87, 53,26 und 52,77, im Mittel 53,63 mVal SiH/100 g gemessen wurden.

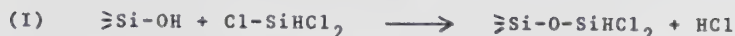
Aus diesen Ergebnissen ließ sich nicht feststellen, ob die beiden verschiedenen Methoden grundsätzlich divergierende Ergebnisse liefern, oder ob die Abweichung der Mittelwerte voneinander zufällig war. Da aber die gasvolumetrisch ermittelten Werte stets nur eine relativ geringe Streuung aufwiesen und kein Grund bestand, an ihrer guten Genauigkeit zu zweifeln, wurde in Anbetracht der geringen jeweils zur Verfügung stehenden Substanzmengen auf weitere Parallelbestimmungen verzichtet.

Eine Voraussetzung für die Richtigkeit der Ergebnisse war, daß $\geq$ Si-H-Gruppen während des Einwiegens der Proben nicht von Luftsauerstoff zu $\geq$ Si-OH oxidiert wurden. Die völlige Unabhängigkeit des Si-H-Gehaltes von der Verweilzeit der Proben an der Luft zeigte, daß diese Voraussetzung gegeben war.

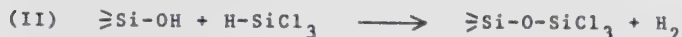
9.1.5. Reaktionsschemata

Für die Reaktion von SiHCl_3 -Molekeln mit Silanolgruppen bestehen theoretisch verschiedene Möglichkeiten, die hier diskutiert werden sollen:

a. Die Reaktion könnte unter Abspaltung von Chlorwasserstoff nach der Gleichung



und (oder) unter Wasserstoffentwicklung nach



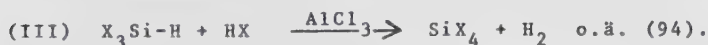
verlaufen.

Es ist von entscheidender Bedeutung für die Aussagekraft der hier durchgeführten Versuche, ob unter den gegebenen Bedingungen die Reaktion (II) ablaufen kann.

Stock und Somieski (90) fanden, daß Silane gegen reines Wasser und sehr verdünnte Säuren völlig beständig sind und nur in Gegenwart von Alkalien oder starken Säuren höherer Konzentration hydrolysiert werden. Trichlorsilan wird von reinem, überschüssigen Wasser unter normalen Bedingungen rasch und vollständig zu HCl, H₂ und Kieselsäuren zersetzt, während bei vorsichtiger Hydrolyse unter Eiskühlung die Si-H-Gruppe erhalten bleibt und unter quantitativer Substitution des Chlors das polymere Dioxodisiloxan (Si₂H₂O₃)_n entsteht, das nunmehr gegen Wasser völlig beständig ist.

Auf Grund dieser Tatsachen war bei der Umsetzung von Trichlorsilan mit Aerosil eine Reaktion nach (II) nicht zu erwarten und wurde auch nicht festgestellt (s.u.).

b. Silane und Halogensilane reagieren mit Halogenwasserstoffen in Gegenwart von Lewisäuren wie AlCl₃ bei erhöhter Temperatur nach



Über die Reaktion in Abwesenheit von Katalysatoren konnten keine Literaturangaben gefunden werden. Immerhin schien es

jedoch denkbar, daß bei der hier angewendeten Reaktions-
temperatur von 180°C der in der primären Umsetzung des Tri-
chlorsilans mit den Silanolgruppen nach (I) gebildete Chlor-
wasserstoff auch ohne Katalysator nach (III) reagieren und
zu einer Verschiebung der SiH-SiCl -Mengenverhältnisse führen
könnte. Dies war jedoch nach den während der Versuchsdurch-
führung gemachten Beobachtungen nicht der Fall.

9.2. Ergebnisse

Wie oben ausgeführt, konnte zunächst nicht ausgeschlossen
werden, daß die Si-H -Gruppe des Trichlorsilans mit Silanol-
gruppen oder mit während der Reaktion gebildetem HCl unter
Wasserstoffentwicklung reagieren könnte. Wäre das der Fall
gewesen, hätte mit fortschreitender Umsetzung eine Ver-
schlechterung des Vakuums im Reaktionsraum stattfinden müs-
sen. Eine einfache Überprüfungsmöglichkeit des Reaktionsver-
laufes bestand also darin festzustellen, ob nach völligem
Einfrieren des SiHCl_3 in einem der beiden Glasfinger C und
F noch ein über den Ausgangsdruck von $\sim 10^{-5}$ Torr wesentlich
hinausgehender Gasdruck herrschte. Da kein direkt an die
Apparatur angeschlossenes Druckmeßgerät zur Verfügung stand,
wurde in etwa zweistündigen Zeitabständen das Trichlorsilan
mit fl. N_2 eingefroren, der Hahn E zum evakuierten HV-Pump-
stand geöffnet und an dessen Mc-Leod-Monometer abgelesen,
ob eine plötzliche Verschlechterung des Vakuums eintrat.
Das war nie der Fall, und es hatten demnach mit Sicherheit
keine Reaktionen nach 9.1.5. (II) oder (III) stattgefunden.
Aus dieser Tatsache ging eindeutig hervor, daß die Gehalte
an Si-Cl - und Si-H -Gruppen auf den mit Trichlorsilan umge-
setzten und entgasten Proben aus Reaktionen der Silanol-
gruppen nach 9.1.5. (I) oder analogen Umsetzung mit je zwei
 OH -Gruppen (s.u.) stammten.

Die Ergebnisse der Chlorid- und Si-H -Bestimmungen sind in

Tabelle 4:

Umsetzung von Aerosil mit Trichlorsilan

Substrat	t ²⁾ (Stunden)	Cl-Gehalt ³⁾ (mVal/100g)	Si-H-Gehalt ³⁾ (mVal/100g)	Cl-Gehalt ⁴⁾ (mVal/100g)	Si-H-Gehalt ⁴⁾ (mVal/100g)	Δ ⁵⁾ (mVal/100g)
Ae st 65 ¹⁾	10 ⁶⁾	88,5	56,2	92,6	58,8	33,8
Ae st 65 ¹⁾	10 ⁶⁾	87,8	53,6	91,9	56,1	35,8
Ae st 65 ¹⁾	10 ⁶⁾	89,0	55,3	93,2	57,9	35,3
Ae st 65 ¹⁾	16 ⁶⁾	91,5	56,1	95,8	58,8	37,0
Ae st 65 ¹⁾	16 ⁶⁾	89,9	54,7	94,1	57,3	36,8
Ae st 65 ¹⁾	16 ⁷⁾	97,8	57,0	102,7	59,9	42,8
Ae st 59 ¹⁾	16 ⁶⁾	91,2	58,7	95,4	61,6	33,8

1) bei 180°C entgast

2) Reaktionsdauer

3) bezogen auf das belegte Aerosil

4) bezogen auf das unbelegte, entgaste Aerosil

5) Differenz aus Chlorid- und Si-H-Gehalt

6) bei 180°C

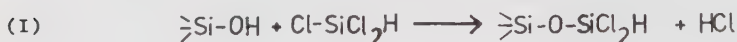
7) bei 210°C

der Tabelle 4 zusammengestellt. Alle Werte stellen jeweils das Mittel aus mindestens drei getrennten Analysen dar.

9.3. Diskussion

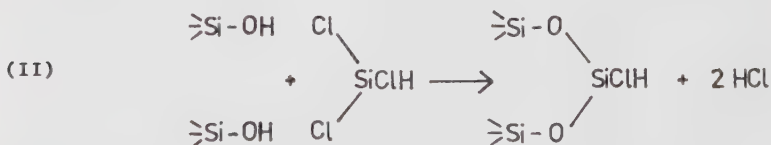
Für die Reaktion des Trichlorsilans mit den Silanolgruppen auf der Aerosiloberfläche bestehen verschiedene Möglichkeiten:

a. Mit isolierten Si-OH-Gruppen, die keine weiteren Silanolgruppen in genügend naher Nachbarschaft haben, reagiert eine SiHCl_3 -Molekel nach der Gleichung



Bei dieser Reaktion werden für jede Silanolgruppe eine Si-H- und zwei Si-Cl-Gruppen an die Oberfläche gebunden. Würden alle Silanolgruppen nach diesem Schema reagieren, betrüge also das Mengenverhältnis Cl:H auf der belegten Kieselsäure 2:1.

b. Mit vicinalen Silanolgruppenpaaren reagiert eine SiHCl_3 -Molekel nach



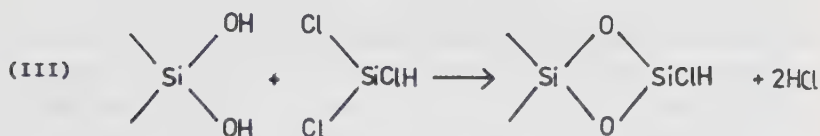
das Mengenverhältnis von gebundenem Chlor und Wasserstoff nach dieser Reaktion ist also 1:1.

Die Möglichkeit, daß je drei Silanolgruppen auf der Ober-

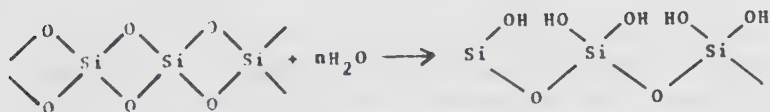
fläche mit einer Molekel SiHCl_3 unter Ausbildung von $(\text{SiO})_3 \geq \text{SiH}$ -Gruppierungen reagieren, kann mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, weil die dafür erforderliche Anordnung von drei Si-OH -Gruppen in einem gleichseitigen Dreieck nur unter extremen Verzerrungen des oberflächennahen SiO_4 -Netzwerkes denkbar ist (23).

Etwas problematisch erscheint die Frage nach dem Verhalten von geminalen Silanolgruppenpaaren gegenüber SiHCl_3 :

Man kann davon ausgehen, daß eine Reaktion nach



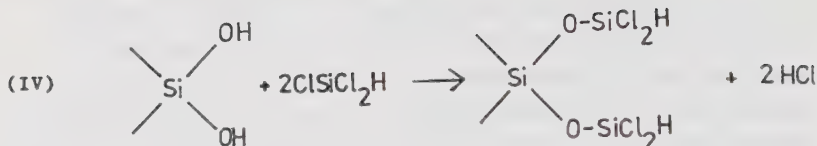
nicht stattfindet, weil der dabei zu schließende Si-O-Si-O -Vierring starke Kontraktion der Bindungswinkel verlangt und energetisch entsprechend ungünstig ist. Zwar ist eine faserige SiO_2 -Modifikation bekannt, in der solche, zu Ketten verknüpfte Vierringe vorliegen, aber schon die Tatsache, daß in Gegenwart von Wasserdampf bei Raumtemperatur eine rasche Aufspaltung der Ringe nach



stattfindet (95), läßt ihre Unbeständigkeit erkennen und ihre Bildung unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen nahezu ausgeschlossen erscheinen.

Weniger eindeutig läßt sich die Frage beantworten, ob in geminalen Silanolgruppenpaaren beide OH-Gruppen mit je einer

Molekel SiHCl_3 nach dem Schema



reagieren können, oder ob die räumlichen Verhältnisse nur die Reaktion einer der beiden Gruppen zulassen. Da die rein rechnerische Lösung dieses Problems auf einige Schwierigkeiten stieß, wurden die sterischen Bedingungen mit einem Stuart-Kalottenmodell simuliert. Dabei zeigte sich, daß die Umsetzung beider geminalen Silanolgruppen räumlich gerade möglich ist, und zwei an ein gemeinsames Si-Atom der Aerosiloberfläche gebundene $-\text{O-SiHCl}_2$ -Gruppen knapp nebeneinander Platz haben. Dies gilt jedoch nur unter der Bedingung, daß beide Gruppen starr in einer definierten Position fixiert und die beteiligten Atome in dichtester Packung angeordnet sind. Die Freiheitsgrade der Rotation um die $-\text{O-Si}-$ Achse sind vollständig und die der Si-O-Si -Winkelformations-schwingungen zumindest weitgehend aufgehoben. Daraus wird deutlich, daß nach Einführung einer $-\text{SiHCl}_2$ -Gruppe in ein geminales Silanolgruppenpaar die Umsetzung der zweiten OH-Gruppe sehr stark behindert, möglicherweise sogar unmöglich gemacht wird.

In der folgenden Auswertung der in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse wird davon ausgegangen, daß bei der Umsetzung des Trichlorsilans mit Aerosil die Reaktionen (I), (II) und möglicherweise (IV) stattfinden können.

Die Mittelwerte der bei einer Reaktionstemperatur von 180°C erhaltenen Si-H- und Si-Cl-Gehalte sind im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant und unabhängig davon, ob die Behandlungsdauer 10 oder 16 Stunden betrug. Es kann also geschlossen werden, daß alle bei 180°C mit Trichlorsilan umsetzbaren

Silanolgruppen auch tatsächlich reagiert haben.

Das Mittel aller gemessenen Werte beträgt

57,8 mVal/100 g für Si-H

und 93,6 mVal/100g für Si-Cl,

jeweils bezogen auf unbelegtes, bei 180°C entgastes Ae st 65.

Der folgenden Diskussion sind die aufgerundeten Werte

58,0 mVal/100 g für Si-H

bzw. 94,0 mVal/100 g für Si-Cl

zugrunde gelegt:

Die Zahl der insgesamt an die Oberfläche chemisorbierten Trichlorsilanmolekeln ist gleich der Menge an Si-H, also 58 mMol/100 g.

Da bei der monofunktionellen Reaktion einer SiHCl_3 -Molekel mit einer Silanolgruppe zwei Chloratome und ein Wasserstoffatom gebunden werden, ergibt sich die Menge des monofunktionell umgesetzten Trichlorsilans aus der Differenz der Chlor- und Si-H-Werte zu $94 - 58 = \underline{36 \text{ mMol/100 g}}$.

Die Menge des bifunktionell umgesetzten Trichlorsilans ergibt sich aus der Differenz des insgesamt und des monofunktionell umgesetzten zu $58 - 36 = \underline{22 \text{ mMol/100 g}}$.

Für die Silanolgruppen der Oberfläche ergibt sich daraus:
 $2 \times 22 = \underline{44 \text{ mVal/100 g}}$ haben je paarweise mit einer Molekel SiHCl_3 reagiert, liegen also als vicinale Paare vor.

36 mVal/100 g haben mit nur je einer Trichlorsilanmolekel reagiert, liegen also als isolierte Silanolgruppen oder, wenn die Reaktion (III) nicht stattgefunden hat, als Hälfte eines geminalen Paares vor.

Die Gesamtmenge der auf bei 180°C entgastem Aerosil 65 gebundenen Silanolgruppen beträgt ~100 mVal/100 g (siehe Abschnitt 7.1.2). Demnach haben $100 - 44 - 36 = 20 \text{ mVal/100 g}$ nicht mit Trichlorsilan reagiert.

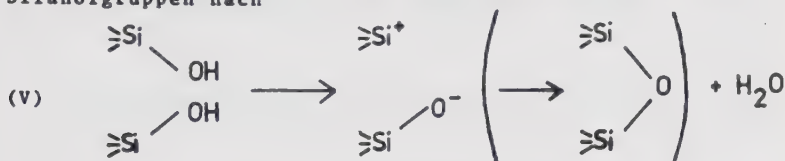
Die Blockierung dieser OH-Gruppen könnte auf zwei Gründen beruhen: Die OH-Gruppen könnten durch die physikalische Adsorption von während der Reaktion gebildetem HCl über Wasserstoffbrücken inaktiviert worden sein (siehe Abschnitt 10.7., S. 115) oder sie könnten jeweils als Teil eines geminalen Paares vorliegen, dessen Zwillingsgruppe bereits mit SiHCl_3 reagiert hat. Letzteres setzt voraus, daß die oben erörterte sterische Behinderung der Reaktion (IV) unter den gewählten Bedingungen vollständig ist.

Einen deutlichen Hinweis darauf, welche der beiden Möglichkeiten tatsächlich für das Nichtreagieren von 20 mVal OH/100 g verantwortlich ist, liefern die Werte der Si-Cl- und Si-H-Gehalte die nach der Umsetzung mit SiHCl_3 bei 210°C gemessen wurden: Die Menge des insgesamt an die Oberfläche gebundenen Trichlorsilans stieg von ~58 auf ~60 mmol/100 g; dabei erhöhte sich der Chlorgehalt von ~94 auf ~103 mVal/100 g Aerosil. Diese Tatsache läßt sich nicht mit der Hypothese vereinbaren, daß physikalisch adsorbierter Chlorkwasserstoff einen Teil der Hydroxylgruppen blockiert und daß deren Zahl mit steigender Temperatur und damit fortschreitender Desorption des HCl abnimmt, weil daraus eine deutlich geringere Steigerung des Chlorgehaltes resultieren würde.

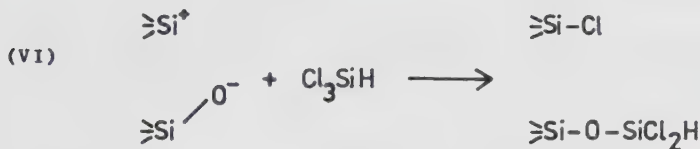
Besser lassen sich die gemessenen Daten mit folgender Annahme interpretieren: Die bei 180°C nicht umgesetzten 20 mVal Silanolgruppen pro 100 g Aerosil sind jeweils Teile eines geminalen Paares, deren Zwillingsgruppe zu Si-OSiHCl_2 umgesetzt worden ist, und deren Reaktion mit Trichlorsilan

sterisch blockiert wird. Das Ausmaß dieser Blockierung ist weitgehend temperaturunabhängig, und die Steigerung der Reaktionstemperatur um 30°C bewirkt nur eine geringe (in Anbetracht der Fehlerbreite der Si-H-Bestimmungen vielleicht gar keine) Erhöhung des Gesamtumsatzes.

Mit steigender Reaktionstemperatur kondensieren vicinale Silanolgruppen nach



In Gegenwart von Trichlorsilan kann das im ersten Schritt der Kondensation gebildete $\text{Si}^+/\text{Si}-\text{O}^-$ -Ionenpaar nach



weiterreagieren. Dabei werden für jedes kondensierte Silanolgruppenpaar drei Atome Chlor und je ein Atom Silizium und Wasserstoff an die Oberfläche gebunden.

Die Reaktionen (V) und (VI) führen also gegenüber der Umsetzung vicinaler OH-Gruppen nach (II) zu einer Verdreifachung der gebundenen Chlormenge, während der Si-H-Wert sich nicht ändert.

Aus der bei Steigerung der Reaktionstemperatur um 30°C erfolgten geringen Zunahme des Si-H- und der relativ stärkeren Zunahme des Si-Cl-Gehaltes läßt sich also schließen, daß die bei 180°C nicht zur Umsetzung gelangten Hydroxylgruppen nicht als durch adsorbiertes HCl blockierte vicinale Paare vorlagen.

Die Meßergebnisse deuten darauf hin, daß bei Temperatursteigerung eine geringe Zunahme der zur Umsetzung gelangten OH-Gruppen aus geminalen Paaren und daneben Reaktionen nach (V) und (VI) stattfinden.

Daraus folgt, daß die von der Reaktion mit Trichlorsilan bei 180°C nicht erfaßten 20 mVal/100 g Silanolgruppen jeweils als sterisch weitgehend blockierte Hälfte eines geminalen Paares vorliegen.

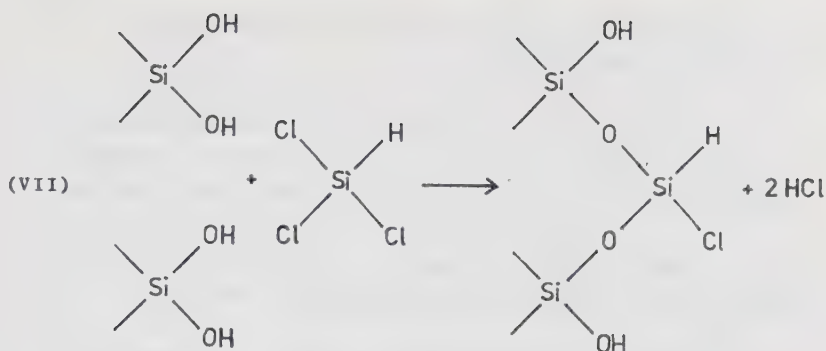
Für die Oberfläche von bei 180°C entgastem Aerosil st 65 ergibt sich, zusammengefaßt, also folgendes Bild:

44 mVal OH/100 g liegen in vicinalen Paaren,
mindestens 40 mVal OH/100 g liegen in geminalen Paaren und
höchstens 16 mVal OH/100 g liegen isoliert vor.

Bei einer spezifischen Oberfläche von $222 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ betragen die daraus ermittelten Flächendichten:

<u>1,19 OH/100 Å²</u>	<u>vicinal</u>
<u>≥1,08 OH/100 Å²</u>	<u>geminal</u>
<u>≤0,43 OH/100 Å²</u>	<u>isoliert</u>
<u>2,71 OH/100 Å²</u>	<u>gesamt</u>

Es kann keine endgültige Aussage gemacht werden, ob überhaupt isolierte Hydroxylgruppen auf der ursprünglichen Oberfläche vorhanden sind, weil diese auch während der Umsetzung von geminal gepaarten Silanolgruppen entstanden sein können, die zugleich vicinale Nachbargruppen besitzen:



Für die Reaktion der so aus geminalen Paaren verbliebenen Hydroxylgruppen mit je einer weiteren Molekel Trichlorsilan besteht wohl keine sterische Hinderung; diese Gruppen können also die Existenz isolierter OH-Gruppen auf der Aerosiloberfläche vortäuschen.

Aus dem gleichen Grund kann für die Zahl der geminal gepaarten Silanolgruppen kein definierter Wert, sondern nur eine untere Grenze angegeben werden.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die bereits zitierten Befunde von Armistead et al (85), nach denen TiCl_4 , BCl_3 und $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ mit etwa einem Drittel der Silanolgruppen auf Aerosiloberflächen nur monofunktionell reagieren, keine Beweise für die tatsächliche Existenz einer so großen Zahl von isolierten OH-Gruppen sind. Die von den genannten Autoren aus ihren Ergebnissen abgeleiteten scharfen Argumente gegen das Oberflächenmodell Peris erscheinen daher nicht stichhaltig, zumal Peri selbst die Entstehung isolierter Silanolgruppen bei der Dehydratation einer Kieselsäureoberfläche durchaus in Betracht zieht (siehe Einleitung).

Für das Aerosil st 59 ergaben sich bei Anwendung der gleichen Betrachtungen folgende Daten:

Aus der Differenz der gerundeten Si-Cl- und Si-H-Gehalte von 95 bzw. 62 mVal/100 g ergibt sich die Menge des monofunktionell umgesetzten Trichlorsilans zu 33 mMol/100 g.

Demnach liegen 33 mVal OH/100 g jeweils als Hälfte eines geminalen Paares oder als isolierte Gruppe vor.

29 mMol/100 g Trichlorsilan haben bifunktionell reagiert; auf der Oberfläche waren also 58 mVal OH/100 g vicinal gepaart.

Die Gesamtmenge der auf bei 180°C entgastem Ae st 59 gebundenen Silanolgruppen beträgt 114 mVal/100 g (siehe Abschnitt 7.1.2.)

Es haben also $114 - 58 - 33 = 23$ mVal OH/100 g nicht reagiert, liegen demnach jeweils als Teil von geminalen Paaren vor.

Zusammengefaßt ergibt sich daraus für bei 180°C entgastes Aerosil st 59:

58 mVal OH/100 g liegen in vicinalen Paaren,
mindestens 46 mVal OH/100 g liegen in geminalen Paaren und
höchstens 10 mVal OH/100 g liegen isoliert vor.

Bei einer spezifischen Oberfläche von $138 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ betragen die zugehörigen Flächendichten:

<u>2,53 OH/100 Å²</u>	<u>vicinal</u>
<u>≥2,01 OH/100 Å²</u>	<u>geminal</u>
<u>≤0,44 OH/100 Å²</u>	<u>isoliert</u>
<u>4,97 OH/100 Å²</u>	<u>gesamt</u>

10. Versuche zur Halogenierung der Silanolgruppen

Ein wichtiges Ziel der Oberflächenchemie von Kieselsäuren ist der möglichst vollständige und irreversible Ersatz von Silanolgruppen durch andere Gruppen, die die Oberflächeneigenschaften der Substanz in einer für den jeweiligen Anwendungszweck geeigneten Weise verändern.

Die im folgenden Kapitel beschriebenen Veresterungsreaktionen können der Erreichung dieses Zieles nur unvollkommen dienen: Es hat sich gezeigt, daß die Umsetzung mit Alkoholen nicht alle oberflächenständigen OH-Gruppen erfaßt, oder daß durch das Aufsprengen von gespannten Siloxanbrücken neue Hydroxylgruppen entstehen, die aus sterischen Gründen nicht alle verestert werden können. Weiterhin sind die auf diese Weise auf der Oberfläche errichteten >Si-O-C< -Gruppen nicht hydrolysebeständig und werden unter Feuchtigkeitseinwirkung gespalten, es sei denn, daß die eingeführten organischen Substituentengruppen die Si-O-C-Bindung sterisch gut abschirmen und den Zutritt von Wassermolekeln verhindern. Zur Gewinnung von modifizierten Kieselsäuren, deren Oberflächen keine hydrophilen Adsorptionszentren tragen und die ihren hydrophoben Charakter auch unter dem Einfluß der Luft beliebig beibehalten, sind die Veresterungsreaktionen demnach nur begrenzt geeignet.

Die Hydrolyseempfindlichkeit von >Si-O-R -Gruppen ist auf die starke Polarität der Si-O-Bindung, die leichte Angreifbarkeit des Siliziumatoms durch nucleophile Agenzien über seine unbesetzten d-Orbitale und die Reaktivität des Brückensauerstoffs mit seinen freien Elektronenpaaren zurückzuführen. Weniger empfindlich sind demnach Oberflächengruppen, deren Si-R-Bindung eine geringe Polarität aufweist und die eine möglichst gute sterische Abschirmung der Si-Atome gegen angreifende Agenzien, vor allem Wasser, bieten. Unter den Gruppen, die diese Eigenschaften besitzen, kommt denen eine

besondere Bedeutung zu, die über eine Si-C-Bindung mit dem Festkörper verknüpft sind. Die Si-C-Bindung ist auf Grund der geringeren Elektronegativitätsunterschiede (Si:1,74; C:2,50; O:3,50 nach Alred und Rochow (40)) weit weniger polar als die Si-O-Bindung, und der vierbindige Kohlenstoff schirmt das Siliziumatom sterisch besser ab als der zwei-bindige Sauerstoff. Dementsprechend ist die Si-C-Bindung unter normalen Bedingungen chemisch außerordentlich widerstandsfähig (41).

Da die direkte Substitution der oberflächenständigen Hydroxylgruppen durch organische Reste unter Si-C-Verknüpfung nur in seltenen Fällen möglich ist (28), müssen zunächst Reaktionen gefunden werden, die zur vollständigen Substitution der Silanolgruppen durch andere, weiteren Umsetzungen leichter zugängliche Gruppen führen. Den größten Erfolg versprach es dabei, Methoden zum quantitativen Ersatz der Hydroxylgruppen durch Halogene, insbesondere Chlor und Fluor, zu erproben.

10.1. Chlorierungsreaktionen mit Thionylchlorid

Eine Standardmethode zur Chlorierung der oberflächenständigen Silanolgruppen beruht auf der Umsetzung mit Thionylchlorid nach dem Schema



Diese erstmals von Deuel (42) an Montmorillonit durchgeführte Reaktion schien zunächst nach Befunden Schneiders (28) einen einfachen Weg zur vollständigen Substitution aller Hydroxylgruppen auf Aerosiloberflächen zu öffnen. Wistuba (34) fand jedoch durch Vergleich der aus H-D-Austausch (siehe 4.4.) gewonnenen Werte für die OH-Flächendichten und der mit Thionylchlorid nach der Methode von

Schneider erzielbaren Cl-Gehalte, daß mit diesem Verfahren nur etwa die Hälfte der Silanolgruppen substituiert wird. Von mir selbst im Rahmen meiner Diplomarbeit (43) an den gleichen Aerosilen durchgeführte Untersuchungen schienen Wistubas Ergebnisse zu bestätigen, jedoch nahm ich seinerzeit keine Messungen des nach der Chlorierung verbliebenen Restgehaltes an Silanolgruppen und der Reaktionsgeschwindigkeit vor. Die Verfahrensweise und Ergebnisse dieser im Rahmen der vorliegenden Arbeit nachgeholten Untersuchungen sind im folgenden beschrieben:

10.1.1. Umsetzung mit Thionylchlorid in flüssiger Phase

Durchführung:

Thionylchlorid "zur Synthese", das im Rohzustand eine wahrscheinlich von Schwefelchlorid stammende hellgelbe Farbe aufwies, wurde zur Reinigung mit wenig Leinöl versetzt und destilliert. Zur Destillation wurde ein auf 100°C gehaltenes Ölbad als Heizquelle verwendet, um lokale Überhitzung der Kolbenwand und damit verbundene thermische Zersetzungsreaktionen (44) des Thionylchlorids zu vermeiden. Das so gewonnene, fast völlig farblose SOCl_2 wurde mit dem im Trockenschrank bei 120°C vorgetrockneten Aerosil zu einem sehr zähflüssigen Brei vermennt, der dann bei einer Ölbadtemperatur von 85°C am Rückfluß erhitzt wurde (Siedepunkt des Thionylchlorids: 75,6°C). Das obere Ende des Rückflußkühlers war durch ein mit Phosphorpentoxid-Trockenmittel (= P_4O_{10} auf porösem Trägermaterial) gefülltes Rohr gegen Eindringen von Luftfeuchtigkeit geschützt.

Nach einer Behandlungsdauer von 2 bis 72 h wurde die Hauptmenge des Thionylchlorids abdestilliert

und das Aerosil 24 bis 30 Stunden bei 190°C im Hochvakuum entgast. Diese Entgasungstemperatur wurde gewählt, weil nach Schneider (28) bei tieferen Temperaturen Restgehalte von Schwefel auf der Oberfläche verbleiben und bei höheren Temperaturen der Chlorgehalt zunehmend rasch abnimmt.

Die so hergestellten Substanzen wurden, wie unter 9.1.3. beschrieben, analysiert.

10.1.1.1. Ergebnisse

Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche sind in Tabelle 5 aufgeführt. Alle dort angegebenen Werte stellen das Mittel aus drei getrennten Bestimmungen an derselben Substanz dar.

Tabelle 5: Behandlung von Aerosil mit Thionylchlorid
im Rückfluß

Substanz	t (h)	Cl-Gehalt (mVal/100g)	akt. H-Gehalt (mVal/100g)	Summe Cl- + H-Gehalt (mVal/100g)
Ae st 59	2	25,5	87,0	112,5
Ae st 59	4	36,1	79,2	115,3
Ae st 59	6	45,1	68,9	114,0
Ae st 59	8	49,6	62,3	111,9
Ae st 59	18	50,7	64,4	115,1
Ae st 59	0	-	114,2	114,2
Ae st 65	6	36,8	65,4	102,2
Ae st 65	8	39,3	61,4	100,7
Ae st 65	19	40,0	60,6	100,6
Ae st 65	72	40,2	62,1	102,3
Ae st 65	0	-	102,1	102,1
Ae 2491	9	92,8	135,5	228,3
Ae 2491	23	100,1	122,9	223,0
Ae 2491	0	-	220,4	220,4

t = Behandlungsdauer

Aus den in der Tabelle aufgeführten Summen der jeweiligen Werte für die OH- und Cl-Gehalte ist zu ersehen, daß die Thionylchloridbehandlung keine Kondensationsreaktionen benachbarter Silanol- zu Siloxangruppen bewirkt und daß die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs durch eine partielle Belegung der Oberfläche mit Chlor nicht gestört wird.

Die Veränderung der Chloridwerte mit der Behandlungsdauer sind in Abb.8 graphisch dargestellt.

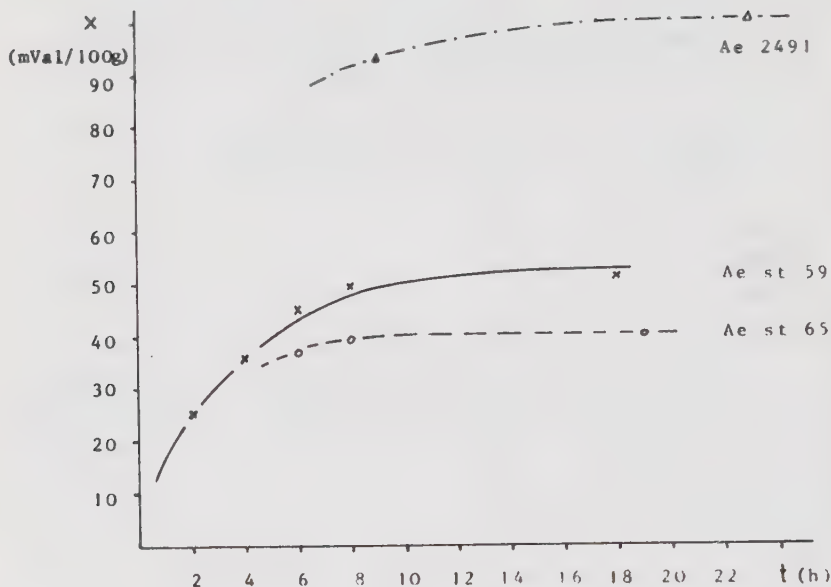


Abb. 8

Chloridgehalt der mit SOCl_2 umgesetzten Aerosile als $f(t)$

Aus der Graphik wird deutlich, daß die Chloridgehalte der Proben nach einer Behandlungsdauer von 8 Stunden gar nicht mehr oder nur unwesentlich zunehmen und daß auch eine erhebliche Ausdehnung der Reaktionszeit keine Verbesserung der Ergebnisse erwarten läßt. In den folgenden Versuchen sollte geprüft werden, ob die Reaktion bei drastischer Temperaturerhöhung weiter fortschreitet. Da kein für die Umsetzung in flüssiger Phase geeigneter Autoklav zur Verfügung stand, wurde mit gasförmigem Thionylchlorid gearbeitet.

10.1.2. Umsetzung mit Thionylchlorid in der Gasphase

Thionylchlorid neigt stark zu thermischen Zerfallsreaktionen, die schon bei Temperaturen wenig oberhalb seines Siedepunktes von 75,6°C einsetzen. Der Zerfall beginnt mit der Reaktion



Das dabei gebildete Schwefelmonoxid disproportioniert nach



und der entstandene Schwefel reagiert mit dem Chlor aus Reaktion (I) zu S_2Cl_2 . Als Bruttoreaktionsgleichung für den ersten Zerfallsschritt des Thionylchlorids ergibt sich daraus



Das Dischwefeldichlorid kann schließlich unter Bildung von Chlor, Polyschwefelchloriden und elementarem Schwefel weiter zerfallen (44).

Aus der Reaktionsgleichung (III) geht hervor, daß nach dem Le-Chatelier-Prinzip der Zerfall des Thionylchlorids durch niedrige Drücke begünstigt werden sollte. Dem entsprechen auch die Befunde von Cherton (45), der bei einem Ausgangsdruck von 6 Torr und einer Reaktionstemperatur von 100°C vollständigen Zerfall des SOCl_2 binnen 60 min beobachtete, während nach Angaben anderer Autoren (46,47) unter Normaldruck ähnliche Zerfallsgeschwindigkeiten erst bei wesentlich höheren Temperaturen auftreten.

Nach den geschilderten Angaben war damit zu rechnen, daß in den hier beschriebenen Versuchen, bei denen Thionylchloriddampf geringen Druckes bei erhöhten Temperaturen mit Aerosil zur Umsetzung gebracht wurde, ein mehr oder

minder rascher thermischer Zerfall des SOCl_2 stattfinden sollte.

Ein solcher Zerfall wäre für die Aussagekraft der gewonnenen Ergebnisse von entscheidendem Nachteil, wenn er bis zur Bildung von nicht flüchtigen, durch HV-Entgasung nicht zu entfernenden Polyschwefelhalogeniden oder elementarem Schwefel fortschreitet. Letzteres war jedoch kaum zu erwarten, weil das bei dem Zerfall nach obigen Reaktionsgleichungen eventuell gebildete Chlor im Reaktionsraum verblieb und weil bei den gewählten Temperaturen das Gleichgewicht der Reaktionen



vollständig auf der Seite der Ausgangsverbindungen liegt (48).

Andererseits schien es durchaus denkbar, daß einige bei Zerfallsreaktionen des Thionylchlorids an der heißen Aerosiloberfläche auftretende Zwischenprodukte auf Grund ihres angeregten Zustandes und ihrer im Vergleich zu SOCl_2 geringeren Molekülgröße energischer chlorierend auf die Silanolgruppen einwirkten als das Thionylchlorid selbst.

10.1.2.1. Durchführung

Zur Durchführung der Versuche wurde die schon zur Umsetzung des Aerosils mit Trichlorsilan verwendete Apparatur und Verfahrensweise benutzt (siehe Abschnitt 9.1.2.).

Abwandlungen gegenüber der dort gewählten Anordnung bestanden lediglich darin, daß sich hier das Aerosil in Porzellanschiffchen befand, während es dort in lockerer Schüttung das gesamte Rohr innerhalb der

Heizzone ausfüllte, und daß bei zwei von sechs Versuchen ein Eis/Kochsalz-Bad statt flüssigem Stickstoff zur Kühlung verwendet wurde.

Nach Einfrieren des Thionylchlorids im Finger C und Schließen des Hahns D wurde die Probe 24 Stunden bei 180°C entgast.

Das Probenmaterial wurde in der Glovebox eingewogen, der Gehalt an aktivem Wasserstoff nach 5 und der Chlorgehalt nach 9.1.3. bestimmt.

10.1.2.2. Ergebnisse

Die in der Tabelle 6 angegebenen Werte stellen jeweils das Mittel aus drei getrennten Bestimmungen an derselben Probe dar.

Tabelle 6: Chlorierung von Aerosil mit Thionylchlorid in der Gasphase

Substanz	Temp. (°C)	t (h)	Cl-Gehalt (mVal/100g)	akt.H-Gehalt (mVal/100g)
Ae st 65	80	8 ¹⁾	10,4	-
Ae st 65	120	8 ¹⁾	12,8	-
Ae st 65	160	8 ¹⁾	14,2	-
Ae st 65	160	14 ¹⁾	22,8	76,1
Ae st 65	120	14 ²⁾	29,4	68,5
Ae st 65	160	14 ²⁾	33,2	66,2

t = Behandlungsdauer

1) bei Kühlung mit fl. N₂

2) bei Kühlung mit Eis-Kochsalz

Wie aus der Tabelle 6 zu ersehen ist, wurden bei der Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel bei allen Reaktionstemperaturen wesentlich geringere Chlorgehalte erreicht als mit dem im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Naßverfahren. Daher wurde in zwei weiteren Versuchen ein Eis-Kochsalzbad von ca. -18°C als Kühlmittel zum Überdestillieren des Thionylchlorids verwendet, um dessen Dampfdruck im Reaktionsraum drastisch zu erhöhen. Die so erzielten Chlorigehalte lagen zwar höher als die bei Kühlung mit flüssigem N_2 erhaltenen, aber selbst nach 14stündiger Behandlung der Proben unter den im Naßverfahren erreichten Werten.

Da bei der angewandten Methodik der Gasphasenbehandlung die Kühlung an der Apparatur in regelmäßigen Abständen von C nach F oder umgekehrt gewechselt werden mußte und ein kontinuierliches, unbeaufsichtigtes Weiterlaufen der Umsetzung nicht möglich war, mußte in Anbetracht der geringen Reaktionsgeschwindigkeiten darauf verzichtet werden, die Einstellung eines konstanten Endwertes für den Chlorgehalt abzuwarten und diesen mit den im Naßverfahren erzielten Ergebnissen zu vergleichen.

Überraschenderweise fanden auch bei Temperaturen bis zu 160°C und Behandlungszeiten bis 14 Stunden keine merklichen Zerfallsreaktionen des Thionylchlorids statt, die durch die mit dem Auftreten von Schwefelhalogeniden verbundene Verfärbung der Flüssigkeit kenntlich geworden wären. Diese Tatsache steht in völligem Widerspruch zu den im vorangegangenen Abschnitt zitierten, unter sehr ähnlichen Bedingungen erhaltenen Ergebnissen Chertons (45), und es kann hier keine Erklärung für das abweichende Verhalten gegeben werden.

10.1.3. Zusammenfassung und Diskussion der Chlorierungsversuche mit reinem Thionylchlorid

Es wurden drei verschiedene Aerosile mit reinem SOCl_2 nach zwei Methoden bei Temperaturen zwischen 75°C und 160°C behandelt.

Die Umsetzung in flüssiger Phase wurden bei Normaldruck durchgeführt, womit die Reaktionstemperatur durch den Siedepunkt des Thionylchlorids von $\sim 75^\circ\text{C}$ festgelegt war. Innerhalb dieser Versuchsreihe wurde die Behandlungsdauer zwischen 2 und 76 Stunden variiert.

Bei den Umsetzungen mit gasförmigem Thionylchlorid wurden die Reaktionstemperatur (80°C , 120°C , 160°C), die Behandlungsdauer (8 h, 14 h) und der Dampfdruck des Thionylchlorids im Reaktionsraum variiert ($P_{-196^\circ\text{C}} \sim 5 \cdot 10^{-14}$ Torr; $P_{-18^\circ\text{C}} \sim 12$ Torr; der an der Probe tatsächlich herrschende Druck wird von den Strömungsverhältnissen in der Apparatur mitbestimmt und kann sehr erheblich von den angegebenen Werten abweichen).

Die Ergebnisse der Chlorierung in flüssigem SOCl_2 zeigen, daß schon nach etwa achtstündiger Reaktionsdauer ein Chloridwert erreicht ist, der durch längere Behandlungszeiten nicht mehr nennenswert gesteigert werden kann. Die Summen der Chloridgehalte und der Werte für den verbliebenen aktiven Wasserstoff sind im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant und stimmen mit den jeweils an der unbehandelten, bei 180°C entgasten Aerosilen gemessenen Silanolgruppengehalten überein.

Bei den Umsetzungen in der Gasphase zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit weit stärker von dem im Gasraum herrschenden SOCl_2 -Partialdruck als von der Temperatur abhängt, und daß selbst eine Temperaturerhöhung auf 160°C

die Auswirkung der gegenüber dem Naßverfahren stark reduzierten Thionylchloridkonzentration nicht vollständig kompensiert.

Aus der hohen Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion in flüssiger Phase bei $\sim 75^{\circ}\text{C}$ und der nicht sehr ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist zu entnehmen, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion



relativ niedrig ist. Für die Tatsache, daß die Reaktion schon nach Chlorierung von ca. 25% aller vorhandenen Silanolgruppen sich zunehmend stark verlangsamt und nach 40-46% Umsatz vollständig zum Stillstand kommt, bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten an.

a. Die Reaktivität der oberflächenständigen Silanolgruppen gegenüber Thionylchlorid könnte auf Grund chemischer Verschiedenheit unterschiedlich groß sein. Es ist bekannt, daß die Oberfläche ionischer Metalloxide wie Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 und TiO_2 nebeneinander "sauere" und "basische" OH-Gruppen tragen, die in ihren Aciditäten so deutlich verschieden sind, daß mit einer Vielzahl von Reagenzien jeweils nur eine der beiden Spezies zur Umsetzung gelangt, während der Rest der Hydroxylgruppen unberührt bleibt. In diesen Fällen beruhen die erheblichen Aciditätsunterschiede darauf, daß die Größe des elektrischen Feldes, das die an der Bruchfläche des Ionengitters sitzenden OH-Gruppen umgibt, je nach deren räumliche Anordnung zu den Nachbarionen sehr verschieden sein kann und daß mit steigender positiver Ladung der Umgebung die Protonenaktivität einer Hydroxylgruppe zunimmt (49,50,51).

Es läge nahe, das Verhalten von Aerosil gegen Thionylchlorid damit zu erklären, daß auch auf Kieselsäureoberflächen

sauere und basische OH-Gruppen in etwa gleich großer Zahl vorliegen und daß nur eine der beiden Typen mit SOCl_2 reagiert. Diese Erklärungsmöglichkeit muß aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden: Die Si-O-Bindungen im Siliziumdioxid sind polarisiert kovalent (1,2), und es treten keine stark ausgeprägten elektrischen Ladungsschwerpunkte auf, wie es bei den ionischen Metalloxiden der Fall ist. Somit entfällt die entscheidende Ursache für das Vorliegen von Hydroxylgruppen sehr unterschiedlicher Acidität: Die Existenz basischer OH-Gruppen wäre in einer Umgebung hoher Elektronendichte zu erwarten. West und Baney (53) zeigten durch Umsetzungen mit verschiedenen organischen Basen und infrarotspektroskopischen Messungen, daß bei Trialkyl und Triarylsilanolen mit ihrer im Vergleich zu polymeren Kieselsäuren hohen Elektronendichte am Si-Atom die Acidität immer noch deutlich über der von analogen Carbinolen liegt und ausgeprägt basische Eigenschaften nicht zu beobachten sind.

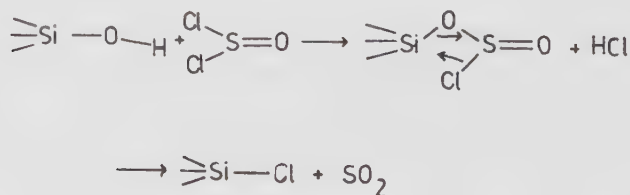
Besonders stark saure Silanolgruppen wiederum würden eine Umgebung sehr geringer Elektronendichte erfordern, die nur in unmittelbarer Nachbarschaft stark elektronegativer Substituenten wie Fluor gegeben wäre und an der Oberfläche un behandelter Kieselsäuren nicht anzutreffen ist. Tatsächlich zeigen Versuche zur Sorption von Pyridin, Ammoniak u.a., daß die Oberflächen der Kieselsäuren keine deutliche Brönsted-Acidität aufweisen. Die genannten Basen werden lediglich physikalisch über Wasserstoffbrücken adsorbiert, und es findet kein Protonenübergang zum Stickstoff der adsorbierten Molekeln statt (54,55,56,57). Hieraus geht eindeutig hervor, daß beträchtliche Aciditätsunterschiede der in verschiedenen Positionen an die Oberfläche gebundenen Hydroxylgruppen theoretisch nicht zu erwarten und in der Praxis nicht zu beobachten sind.

Untersuchungen von Chapman und Hair (58) zeigen, daß die

Acidität der Silanolgruppen erwartungsgemäß stark zunimmt, wenn die Oberfläche von Kieselsäuren durch Behandlung mit einer wäßrigen Ammoniumfluoridlösung partiell mit $\geq\text{Si-F}$ -Gruppen belegt wird. Analog dazu ist eine Steigerung der Protonenaktivität noch nicht umgesetzter OH-Gruppen während der Chlorierung mit Thionylchlorid - wenn auch in geringerem Maße - zu erwarten. Auch aus dieser Tatsache läßt sich jedoch der Verlauf der Reaktion nicht erklären, weil Thionylchlorid auch stark saure Hydroxylgruppen zu chlorieren vermag (59).

b. Da nach dem oben Ausgeführten ein chemisch stark unterschiedliches Verhalten verschiedener Silanolgruppentypen auf der Aerosiloberfläche gegenüber Thionylchlorid als Erklärung für die nur teilweise Umsetzung ausscheidet, verbleibt als zweite Möglichkeit die sterische Blockierung der Reaktion nach Ersatz eines Teils der OH-Gruppen durch Chlor:

Unter der Voraussetzung, daß die Reaktion des Thionylchlorids mit den Silanolgruppen auf Festkörperoberflächen nach dem für die Umsetzung mit Alkoholen als wahrscheinlich geltenden Mechanismus verläuft (60), ist folgendes Reaktionsschema anzunehmen:



Demnach stellt der erste Reaktionsschritt eine nucleophile Substitution am Schwefelatom unter Abspaltung von HCl und Bildung eines Si-Chlorsulfinats dar. Letzteres reagiert

unter intramolekularer Substitution zu den Endprodukten >Si-Cl und Schwefeldioxid.

Beide Reaktionsschritte erfordern eine spezifische räumliche Anordnung der beteiligten Gruppen zueinander, und es ist offensichtlich, daß die Reaktion blockiert werden kann, wenn die Umgebung der Si-OH-Gruppe die Ausrichtung der Partner sterisch nicht zuläßt.

Eine solche sterische Hinderung könnte bei einem Teil der Hydroxylgruppen schon von vorneherein vorliegen, oder sie könnte sich mit fortschreitender Chlorierung der Oberfläche herausbilden, wenn OH-Gruppen durch die größeren Chloratome ersetzt werden.

Die erstgenannte Möglichkeit erscheint unwahrscheinlich, weil auf der glatten, nicht porösen Oberfläche der Aerosilpartikel alle OH-Gruppen gut zugänglich sein sollten.

Die zweite Möglichkeit würde voraussetzen, daß fast alle auf der Aerosiloberfläche ursprünglich vorhandenen Silanolgruppen in geminalen Paaren vorliegen, denn nur dann könnte sich der Radiusunterschied von Cl- und OH-Gruppen nach der partiellen Chlorierung so stark hemmend auf den Fortgang der Reaktion auswirken. Diese Voraussetzung ist nicht gegeben, wenn das in der Einleitung dieser Arbeit vorgestellte Modell Peris die Oberflächenstruktur der Kieselsäuren auch nur näherungsweise richtig beschreibt und wenn die aus den Ergebnissen der in Abschnitt 9 beschriebenen Versuche gezogenen Folgerungen zutreffen.

Da für das Verhalten der Aerosiloberfläche gegenüber Thionylchlorid zunächst keine befriedigende Erklärung gefunden werden konnte, wurden Versuche zur Chlorierung von Aerosil mit anderen Reagenzien und unter veränderten Bedingungen

unternommen, die zur besseren Klärung des Problems beitragen sollten.

Wie Thionylchlorid finden in der präparativen organischen Chemie Chloride des Phosphors und Schwefels, Carbonsäurechloride und andere Verbindungen Verwendung als Reagenzien zur Substitution von Hydroxylgruppen durch Chlor (61). Die dabei im allgemeinen sehr gut geeigneten Phosphorchloride schießen als Reagenzien zur Chlorierung der Aerosiloberfläche aus, weil ihre Reaktion mit den Silanolgruppen zur Bildung nicht flüchtiger Produkte führt, die die Eigenschaften der Oberfläche erheblich verändern können. Gleiches gilt für eine Anzahl anderer, in manchen Fällen anwendbarer Chlorierungsmittel wie SbCl_5 o.ä.; die Zahl der zur Auswahl stehenden Reagenzien war somit recht begrenzt.

10.2. Chlorierungsreaktionen mit Schwefelchloriden

Dischwefeldichlorid und Schwefeldichlorid werden präparativ in ähnlicher Weise wie Thionylchlorid als Chlorierungsmittel für Alkohole und andere Hydroxylverbindungen eingesetzt. Als Produkte der Chlorierungsreaktion können dabei neben der organischen Chlorverbindung SO_2 , HCl , H_2S und elementarer Schwefel auftreten. Es hängt von der Art der zu chlorierenden Verbindung und den Reaktionsbedingungen ab, welche der möglichen Nebenprodukte tatsächlich entstehen und in welchen Mengenverhältnissen sie anfallen (61).

Normalerweise bieten die beiden Schwefelchloride in der präparativen organischen Chemie als Chlorierungsmittel keine Vorteile gegenüber Thionylchlorid, und ihr Einsatz bleibt auf wenige spezielle Reaktionen beschränkt, für die SOCl_2 nicht geeignet ist. Dennoch wurden S_2Cl_2 und SCl_2 bei

den hier beschriebenen Versuchen auf ihre Eignung für die Aerosilchlorierung untersucht, weil sie Änderungen der Reaktionsbedingungen gestatten, die mit Thionylchlorid nicht ohne weiteres möglich sind:

Das S_2Cl_2 hat einen Siedepunkt von $138^{\circ}C$, und es gestattet die Chlorierung in flüssiger Phase bei einer rund $63^{\circ}C$ höheren Temperatur als das Thionylchlorid.

Das SCl_2 weist zwar einen mit $59^{\circ}C$ relativ niedrigen Siedepunkt auf, aber es könnte auf Grund seiner geringeren Molekülgröße bei der Chlorierungsreaktion weniger behindert sein als das Thionylchlorid. Darüber hinaus zerfällt es beim Sieden allmählich in S_2Cl_2 und Cl_2 (ersteres kann unter Chlorabspaltung zu Polyschwefelchloriden weiterreagieren), und es wäre denkbar, daß beim Zerfall aktivierte Molekülbruchstücke auftreten, die energischer chlorierend wirken als das Schwefeldichlorid selbst (48).

10.2.1. Durchführung

Nach einer in (62) gegebenen Vorschrift wurde durch direkten Umsatz von Chlor mit elementarem Schwefel S_2Cl_2 dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Ein Teil des Produktes wurde durch Einleiten von Chlor unter Eiskühlung bis zur Sättigung und anschließende fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonne bei Normaldruck zu reinem SCl_2 weiterverarbeitet.

Alle Chlorierungsversuche wurden an bei $120^{\circ}C$ vortrocknetem Aerosil Standard 65 vorgenommen. Die Verfahrensweise entsprach der unter 10.1.1. beschriebenen Methode der Chlorierung mit Thionylchlorid, wobei die Temperatur des Heizbades jeweils knapp über dem Siede-

punkt des Reagenz' eingeregelt wurde (Kp. S_2Cl_2 :138°C; Kp. SCl_2 :59°C).

Bei den Ansätzen mit SCl_2 war zu beobachten, daß die Siedetemperatur während des Rückflußkochens langsam und stetig anstieg. Die Ursache liegt in der oben erwähnten thermischen Zersetzung des SCl_2 zu S_2Cl_2 und Chlor. Nach Literaturangaben (63) war ein analoges Verhalten des S_2Cl_2 zu erwarten, wurde aber nicht festgestellt.

Nachdem die Ansätze zwischen 14 und 71 Stunden am Rückfluß gekocht und die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelchloride abdestilliert war, wurden die Proben jeweils 2 Stunden bei 70°C einem langsamen Strom von über konz. H_2SO_4 und P_4O_{10} getrocknetem Chlor ausgesetzt. Damit sollte sichergestellt werden, daß eventuell bei der Chlorierungsreaktion oder dem thermischen Zerfall der Chloride entstandener Schwefel vollständig in flüchtige Schwefelchloride überführt wurde. Danach wurden die Proben bis zum Verschwinden der durch adsorbierte Schwefelchloride hervorgerufenen Färbung bei Raumtemperatur und anschließend bei 190°C im Hochvakuum ca. 24 Stunden lang entgast. Das Einwiegen und Analysieren der Proben erfolgte wie unter 9.1.3. beschrieben.

Bestimmungen des aktiven Wasserstoffes nach Zerewitinoff wurden hier nicht durchgeführt, weil die geringen Chloridgehalte der Substanzen eingehendere Untersuchungen nicht lohnend erscheinen ließen.

10.2.2. Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7: Chlorierung von Aerosil mit Schwefel-
chloriden

Substanz	Reagenz	t (h)	Cl-Gehalt (mVal/100g)
Ae st 65	S_2Cl_2	14	35,3
Ae st 65	S_2Cl_2	71	37,0
Ae st 65	SCl_2	18	14,6
Ae st 65	SCl_2	47	32,1

t = Behandlungsdauer

10.2.3. Zusammenfassung

Es wurde die Tauglichkeit von S_2Cl_2 und SCl_2 als Chlorierungsmittel für die Silanolgruppen auf der Aerosiloberfläche untersucht. Dabei zeigte sich, daß weder der im Vergleich zu Thionylchlorid höhere Siedepunkt des S_2Cl_2 noch die geringere Molekülgröße des SCl_2 einen merklichen positiven Einfluß auf die Chlorierungseigenschaften der Substanzen ausüben.

Während die mit S_2Cl_2 erzielten Chloridgehalte recht gut mit den aus der Thionylchloridbehandlung erhaltenen Werte übereinstimmen (37 mVal/100 g mit S_2Cl_2 , 40 mVal/100 g mit $SOCl_2$ für Aerosil Standard), waren bei der Verwendung von SCl_2 die Ergebnisse wesentlich schlechter.

Aus der weitgehenden Übereinstimmung der Chlorid-Endwerte bei der $SOCl_2$ - und S_2Cl_2 -Behandlung ist zu schließen, daß

in beiden Fällen die Blockierung der verbliebenen Silanolgruppen in gleicher Weise erfolgt und daß die Unterschiede in der Molekelstruktur beider Verbindungen keinen Einfluß auf den Fortgang der Reaktion haben. Daneben geht aus den Ergebnissen hervor, daß die Reaktivität des S_2Cl_2 gegenüber Silanolgruppen geringer ist als die des Thionylchlorids, denn trotz annähernd verdoppelter Reaktionstemperatur war die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich kleiner.

Die vergleichsweise geringe Reaktionsgeschwindigkeit des Schwefeldichlorids mit den Silanolgruppen kann wohl nicht allein mit der relativ niedrigen Siedetemperatur von $59^{\circ}C$ erklärt werden, zumal während des Rückflußkochens eine stetige Erhöhung der Temperatur durch Zerfall des SCl_2 stattfand und nach einer Behandlungsdauer von 24 Stunden eine dem Siedepunkt von Thionylchlorid entsprechende Temperatur von etwa $75^{\circ}C$ erreicht war. Es ist nicht auszuschließen, daß das Schwefeldichlorid selbst überhaupt nicht mit Silanolgruppen reagiert und die gemessenen Chloridgehalte allein auf die Einwirkung von Zerfallsprodukten des SCl_2 zurückzuführen sind.

10.3. Chlorierung mit Phosgen

Phosgen, $COCl_2$, wird wegen seines niedrigen Siedepunktes von $8,2^{\circ}C$ und seiner hohen Giftigkeit in der organischen Chemie nur selten als Chlorierungsmittel eingesetzt, ist aber zur Substitution von Hydroxylgruppen in Alkoholen, Carbonsäuren u.ä. durchaus geeignet. Mit besonders reaktiven OH-Gruppen reagiert es schon bei Raumtemperatur, während in den meisten Fällen Temperaturen zwischen 100 und $200^{\circ}C$ zur Erzielung guter Umsetzungsgeschwindigkeiten erforderlich sind (64).

In den folgend beschriebenen Versuchen sollte untersucht werden, ob die oberflächenständigen Silanolgruppen nach dem Schema



zur Reaktion gebracht werden können und ob die durch die Verwendung von Phosgen ermöglichten Veränderungen der Reaktionsbedingungen gegenüber der Thionylchloridbehandlung eine Verbesserung der Ergebnisse herbeiführen können.

10.3.1. Durchführung, Ergebnisse

Da gebrauchsfertiges Phosgen in einer Stahlflasche nicht zur Verfügung stand, wurde es wie folgt in situ dargestellt:

a. Durch ein 54 cm langes, mit bei 150°C im Hochvakuum entgaster, granulierter Aktivkohle gefülltes Glasrohr wurde ein langsamer Strom von etwa gleichen Teilen Chlor und Kohlenmonoxid, jeweils aus einer Stahlflasche, geleitet. Beide Gase waren über konz. H_2SO_4 und P_4O_{10} getrocknet. Das Glasrohr wurde mit einem Rohrofen auf 80°C geheizt. Bei dieser Temperatur soll Aktivkohle die rasche und annähernd vollständige Umsetzung von Cl_2 und CO zu Phosgen katalysieren (65). Das aus der Aktivkohleschicht austretende Gas wies immer noch - wenn auch sehr schwach - die grüne Farbe des Chlors auf. Ein abschätzender Vergleich der Farbintensitäten des Gasstromes vor unter hinter der Reaktionszone erlaubte die Feststellung, daß der überwiegende Teil des Chlors wie gewünscht zur Umsetzung gelangt war.

Über eine PVC-Schlauchverbindung wurde das Gas in ein

zweites Glasrohr geleitet, dessen mit entgastem Ae st 65 gefüllte Reaktionszone durch einen Rohrofen auf 180°C gehalten wurde. Das aus dem Reaktionsrohr ausströmende Gas wurde über eine mit Trockeneis in Methanol gekühlte Falle in konzentrierte Natronlauge eingeleitet, um das Phosgen und Chlor zu binden.

Nach 17stündiger Behandlung wurde das Aerosil in üblicher Weise entgast, in der Glovebox eingewogen und sein Chloridgehalt bestimmt.

Der Mittelwert für den Chloridgehalt aus drei Bestimmungen betrug 8,3 mVal pro 100 g Aerosil.

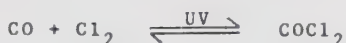
b. Die Vereinigung von Chlor und Kohlenmonoxid zu Phosgen geschieht außer an erwärmten Kohlekatalysatoren auch im UV-Licht "mit guter Ausbeute" (65).

Es sollte geprüft werden, ob und in welchem Maße ein 1:1-Gemisch von CO und Cl_2 bei UV-Bestrahlung chlorierend auf die Silanolgruppen des Aerosils einwirkt. Dabei wurde von der Überlegung ausgegangen, daß bei der Umsetzung von Chlor mit Kohlenmonoxid im UV-Licht energiereiche, zum Teil radikalische Zwischenprodukte auftreten, die wegen ihrer geringen Teilchengröße und relativ hohen Energie bessere Chlorierungseigenschaften aufweisen könnten als das molekulare Phosgen.

Zur Versuchsdurchführung wurde das Gemisch von trockenem Chlor und Kohlenmonoxid in einem Quarzrohr über die Probe von entgastem Ae st 65 geleitet. Unmittelbar über dem Probenschiffchen war eine UV-Lampe an der Rohraußenwand befestigt. Nachteilig für diesen Versuch war, daß keine Quarzapparatur zur Verfügung stand, die eine gleichzeitige regelbare Beheizung und die Bestrahlung der Substanz ermöglicht hätte, und

daß daher die Behandlung des Aerosils bei der vom Quarzbrenner erzeugten Temperatur von $\sim 70^{\circ}\text{C}$ erfolgen mußte. (Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines im Reaktionsrohr neben dem Probenschiffchen liegenden Thermometer).

Es zeigte sich, daß unter den gewählten Bedingungen die Vereinigung von CO und Cl_2 zu Phosgen nach



offenbar nur in geringem Maße stattfand. Die grüne Farbe des Chlors im Reaktionsrohr war hinter der Bestrahlungszone unverändert intensiv.

Im übrigen wurde hier ebenso verfahren, wie unter a) beschrieben. Die Behandlungsdauer betrug 18,5 Stunden.

Die Analyse des so behandelten Aerosils ergab, daß keine quantitativ erfaßbaren Mengen Chlor auf der Oberfläche gebunden waren.

10.3.2. Zusammenfassung

Es wurde die Einwirkung von Phosgen bei 180°C und einem Gemisch von Chlor und Kohlenmonoxid im UV-Licht bei $\sim 70^{\circ}\text{C}$ auf Ae st 65 untersucht.

Im ersten Fall fand eine sehr geringe Umsetzung statt, und es wurden ~ 8 mVal Chlor pro 100 g Substanz an die Oberfläche gebunden. Dabei blieb offen, ob das Chlor in Form von $\geq \text{Si-Cl}$ -Gruppen oder, analog zur Bildung von Chlorkohlensäureestern aus Alkoholen und Phosgen bei nicht zu hohen Temperaturen (66), als $\geq \text{Si-O-C-Cl}$ vorlag. Mangels ausrei-

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

chender Substanzmengen wurden keine Versuche unternommen, diese Frage zu klären.

Bei der Einwirkung von Chlor und Kohlenmonoxid unter Ultraviolettbestrahlung wurden keinerlei Veränderungen der Aerosiloberfläche festgestellt.

10.4. Chlorierung mit Tetrachlorkohlenstoff

In einer Arbeit über die Reaktivität von Silanolgruppen auf bei $<600^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum ausgeheiztem Silicagel fand Peri (24), daß bei der Behandlung mit gasförmigem Tetrachlorkohlenstoff "alle" Hydroxylgruppen durch Chlor substituiert werden. Aus Peris Befunden lassen sich jedoch keine Schlüsse über die allgemeine Brauchbarkeit von CCl_4 als Chlorierungsmittel für Silanolgruppen ziehen, weil die Umsetzung unter recht extremen Bedingungen durchgeführt wurden: Die OH-Flächendichte der verwendeten Kieselsäure lag auf Grund der hohen Ausheiztemperatur mit Sicherheit weit unter den Werten bei "normalen", d.h. lediglich von physisorbiertem Wasser befreiten Siliziumdioxiden wie den in dieser Arbeit untersuchten Aerosilen. Weiterhin führte Peri die Reaktionen mit CCl_4 bei Temperaturen zwischen 350 und 600°C durch und verfolgte den Reaktionsverlauf nur über die Intensitätsabnahme der für frei schwingende Silanolgruppen charakteristischen Infrarotbande bei 3750 cm^{-1} , unternahm aber keine quantitativen Untersuchungen der Reaktionsprodukte.

Zu ähnlichen Ergebnissen wie Peri kamen Hair und Hertl (71), die bei 800°C entgastes Cab-O-Sil mit CCl_4 bei 400°C umsetzten und eine quantitative Substitution der OH-Gruppen durch Chlor binnen 4 - 6 Stunden beobachteten.

Taylor (69) untersuchte die Reaktion von CCl_4 -Dampf mit auf

Silicagel adsorbiertem Wasser bei 275°C und fand, daß eine rasche Hydrolyse zu COCl_2 , HCl und geringeren Mengen CO_2 stattfand. Nach der Reaktion mit dem Tetrachlorkohlenstoff durchspülte er die Silicagelschüttung bei 275°C mit trockenem Sauerstoff bis kein HCl mehr entwich und bestimmte den Chlorgehalt der Kieselsäure. Er fand einen Wert von "knapp über 12%" und schloß, daß diese Chlormenge chemisch an das Silicagel gebunden sein müsse, weil eine physikalische Adsorption bei 275°C auszuschließen sei.

In den folgenden Versuchen sollte geprüft werden, ob, in welchem Ausmaß und unter welchen Bedingungen die Silanolgruppen auf Aerosiloberflächen durch Behandlung mit CCl_4 in >Si-Cl -Gruppen überführt werden können.

Die wichtigsten Eigenschaften des CCl_4 seien kurz zusammengefaßt: Der Siedepunkt liegt bei 76,7°C, der Schmelzpunkt bei -22,9°C. Von Wasser und wässrigen Alkalilösungen wird es bei Temperaturen oberhalb 70°C langsam zu CO_2 und HCl hydrolysiert, wobei die Reaktion zweiter Ordnung bezüglich des CCl_4 ist (67). Die Hydrolyse wird durch FeCl_3 , GaCl_3 und SbCl_5 und Alkohole katalysiert (68).

10.4.1. Durchführung

Alle hier beschriebenen Versuche wurden mit Tetrachlorkohlenstoff p.a. durchgeführt, der durch fünfstündiges Schütteln mit P_{40} und anschließende Destillation getrocknet war. Alle Umsetzungen wurden an Aerosil st 65 vorgenommen, wobei drei verschiedene Verfahren angewendet wurden:

10.4.1.1. Behandlung mit CCl_4 im Autoklaven

Es wurde jeweils eine Probe luftfeuchten Aerosils st 65 mit Tetrachlorkohlenstoff zu einem dünnflüssigen Brei vermengt, in ein einseitig offenes Glasrohr gefüllt und im Autoklaven 47 Stunden auf 150°C bzw. 43 Stunden auf 250°C bzw. 43 Stunden auf 350°C erhitzt. Die Temperatur wurde dabei über ein im Heizmantel des Autoklaven eingebautes Thermoelement mit angeschlossenem Regler konstant gehalten. Der Druckverlauf während der Heizperiode konnte aus technischen Gründen nicht verfolgt werden. Um ein mögliches Überschreiten des zulässigen Höchstdruckes von 100 atm zu vermeiden, wurde in den ersten 3 Stunden der Beheizung das Ablassventil des Autoklaven gelegentlich kurz geöffnet. Die entweichenden gasförmigen Produkte erzeugten in einer Vorlage von wäßriger AgNO_3 -Lösung jeweils einen dichten Niederschlag von AgCl .

Die so behandelten Proben wurden in üblicher Weise entgast, eingewogen und Bestimmungen der Gehalte an Chlorid und aktivem Wasserstoff unterworfen.

Während das bei 150°C behandelte Aerosil nach dem Entgasen sehr hellgrau, fast weiß, war, wiesen die bei 250°C und 350°C behandelten Proben eine schmutzigräue Färbung auf und waren mit schwarzen Partikeln bis zu ~ 5 mm Größe durchsetzt. Es hatten demnach bei den angewandten Temperaturen Verkohlungsreaktionen entweder am CCl_4 selbst oder an organischen Verunreinigungen auf dem Aerosil stattgefunden.

Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche ließen zwei Fragen offen: Es blieb unklar, ob und wie das auf dem eingesetzten, nicht entgasten Aerosil physisorbierte Wasser Einfluß auf den Reaktionsverlauf genommen

hatte und ob die Verfärbung der Produkte aus dem CCl_4 oder von Verunreinigungen des Aerosils stammten. Daher wurde in einem weiteren Versuch das Aerosil vor Verwendung 8 Stunden bei 100°C einem langsamen Ozonstrom ausgesetzt, um organische Verunreinigungen oxidativ zu entfernen, 16 Stunden bei 180°C entgast, und 43 Stunden bei 350°C mit CCl_4 behandelt. Das so erhaltene Produkt war schwach, aber deutlich grau gefärbt, wies jedoch keine schwarzen Partikel auf. Daraus muß geschlossen werden, daß die Verfärbung der Substanz auf Verkohlungen von Verunreinigungen des Aerosils zurückgeht und nicht etwa durch Crackprodukte des CCl_4 hervorgerufen wurde und daß die Ozonbehandlung der letzten Probe noch keine vollständige Reinigung bewirkt hatte.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8: Behandlung von Aerosil mit CCl_4 im Autoklaven

Tabelle 8: Behandlung von Aerosil mit CCl_4 im Autoklaven

Substanz	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	Cl-Gehalt (mVal/100g)	akt. H-Gehalt (mVal/100g)	Summe Cl- + H-Gehalt (mVal/100g)
Ae st 65	150	47	2,5	99,1	101,6
Ae st 65	250	43	8,4	94,7	103,1
Ae st 65	350	43	18,4	80,4	98,8
Ae st 65 ¹⁾	350	43	17,6	78,4	96,0

t = Behandlungsdauer

1) = ozongereinigt, 16 Stunden bei 180°C entgast

10.4.1.2. Behandlung mit CCl_4 in der Gasphase

- a. Zur Umsetzung von Aerosil st 65 mit Tetrachlorkohlenstoff in der Gasphase wurde zunächst die in Abb. 7 dargestellte Apparatur benutzt und, wie unter 10.1.2. beschrieben vorgegangen. Das eingesetzte Aerosil war 24 Stunden bei 180°C entgast worden. Die Behandlungsdauer betrug 18 Stunden bei 200°C .

Der mittlere Chlorgehalt der so behandelten und wie üblich weiter verarbeiteten Probe betrug $3,4 \text{ mVal}/100 \text{ g}$. Eine Bestimmung des aktiven Wasserstoffs wurde nicht durchgeführt.

- b. Um einen direkten Vergleich mit den bei Autoklavenreaktionen erzielten Ergebnissen zu ermöglichen, wurde in einem weiteren Versuch die Gasphasenbehandlung wie folgt variiert:

Ein langsamer Strom von über Sicapent getrocknetem Reinstickstoff wurde durch eine mit Tetrachlorkohlenstoff und etwas P_4O_{10} gefüllte Waschflasche geleitet und so mit CCl_4 annähernd gesättigt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs betrug $\sim 10 \text{ l h}^{-1}$, und es wurden etwa 100 ml CCl_4 in 24 Stunden verdampft.

Der $\text{N}_2\text{-CCl}_4$ -Strom wurde in einem durch einen Rohrofen auf 350°C geheizten Glasrohr über ozongereinigtes, entgastes Ae st 65 geleitet. Die Behandlungsdauer betrug - wie in der Autoklavenreaktion bei 350°C - 43 Stunden.

Nach Entgasen der Substanz (22 h bei 190°C) wurden die Gehalte an Chlorid und aktivem Wasserstoff bestimmt. Die Mittelwerte dieser Bestimmungen betrugen $21,7 \text{ mVal Chlor}$ und $74,6 \text{ mVal akt. Wasserstoff pro } 100 \text{ g Aerosil}$.

10.4.1.3. Behandlung mit CCl_4 im Soxhlet-Extraktor

Bei den vorangegangenen Versuchen waren nennenswerte Chloridmengen erst bei Reaktionstemperaturen oberhalb 250°C an die Aerosiloberfläche gebunden worden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß in diesem Temperaturbereich gar nicht der Tetrachlorkohlenstoff selbst, sondern dessen thermischen Zerfallsprodukte als chlorierende Agenzien fungieren. Zwar ist CCl_4 in reiner Substanz bis etwa 400°C thermisch stabil und zerfällt erst bei höheren Temperaturen in Cl_2 , C_2Cl_4 , C_6Cl_6 u.a. (70), aber es erscheint durchaus denkbar, daß an Festkörperoberflächen der Zerfall schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzt.

Um zu prüfen, ob das CCl_4 auch bei Temperaturen chlorierend wirkt, bei denen Zerfallsreaktionen mit größter Wahrscheinlichkeit noch nicht stattfinden können, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt:

Die Hülse eines Soxhlet-Extraktors wurde mit entgastem Ae st 65 gefüllt und der Vorratskolben des Gerätes mit trockenem CCl_4 beschickt, dem etwas P_4O_{10} beigemischt war. Ein mit Sicapent gefülltes Trockenrohr auf dem Rückflußkühler des Extraktors verhinderte das Eindringen von Luftfeuchtigkeit. Die gesamte Apparatur wurde zur Wärmeisolierung mit Aluminiumfolie und Zellstoff umhüllt und das Aerosil ~312 Stunden lang mit dem CCl_4 "extrahiert".

Bei dieser Anordnung liegt die Temperatur an der Probe nur wenig unter dem Siedepunkt des CCl_4 von $76,7^\circ\text{C}$. Nach den Ergebnissen der vorangegangenen Versuche war bei dieser Temperatur - wenn überhaupt - nur eine sehr langsame Umsetzung der Silanolgruppen mit dem CCl_4 zu erwarten, und deshalb wurde die Behandlungsdauer so ungewöhnlich ausgedehnt.

Das Aerosil wurde in der Glovebox zur Entgasung in einen Rundkolben umgefüllt, entgast und analysiert.

Es konnten keine quantitativ erfaßbaren Chloridmengen festgestellt werden.

10.4.2. Zusammenfassung und Diskussion

Bei der Behandlung von Ae st 65 mit Tetrachlorkohlenstoff im Autoklaven bei 150°C, 250°C und 350°C, in der Gasphase bei 180°C und 350°C und im Soxhlet-Extraktor bei ~75°C wurden wechselnde Mengen der oberflächenständigen Silanolgruppen durch Chlor substituiert, aber in allen Fällen lagen die erzielten Chlorgehalte weit unter den bei der Thionylchloridbehandlung erhaltenen Werten.

Der mit 21,7 mVal/100 g höchste Chloridwert wurde innerhalb dieser Versuchsreihe nach der Behandlung des Aerosils mit einem annähernd CCl₄-gesättigten Stickstoffstrom bei 350°C gemessen, während mit flüssigem CCl₄ im Soxhlet-Extraktor auch nach 13 Tagen keinerlei Umsetzung stattgefunden hatte.

Vergleichende Umsetzungen von luftfeuchtem und bei 180°C entgastem Aerosil im Autoklaven zeigen, daß das adsorbierte Wasser - wenn überhaupt - unter den gewählten Bedingungen nur einen sehr geringen katalytischen Effekt bei der Chlorierung ausübt. Eine Katalyse durch Wasser wäre bei dieser Reaktion besonders dann zu erwarten, wenn das aus H₂O und CCl₄ nach



primär gebildeten Phosgen nicht zu rasch von der Festkörperoberfläche abtransportiert wird und wenn es mit den Silanolgruppen schneller reagiert als der Tetrachlorkohlenstoff selbst. Die erstere Bedingung war bei den beschriebenen Ver-

suchen insofern wohl nicht gegeben, als aus Sicherheitsgründen während der ersten Phase der Reaktion die gebildeten gasförmigen Produkte von Zeit zu Zeit aus dem Autoklaven abgelassen werden mußten und eine erhebliche Physisorption von COCl_2 an die Aerosiloberfläche bei 350°C in Gegenwart eines hohen CCl_4 -Überschusses kaum zu erwarten ist.

Auch das nach Fells und Moelwyn-Hughes (67) bei der Hydrolyse von CCl_4 intermediär gebildete Trichlorcarbinol, CCl_3OH , dürfte keinen reaktionsbeschleunigenden Einfluß haben, weil es außerordentlich rasch zu COCl_2 und HCl zerfällt und wohl kaum Gelegenheit hat, in eine für eine mögliche Reaktion mit den Silanolgruppen günstige Position zu gelangen.

In Anbetracht dieser Tatsache war eine Katalyse der Silanolgruppenchlorierung durch Wasser, die eine naheliegende Erklärung für die Befunde Taylors (69; s.o.) liefern könnte, zumindest unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen, nicht zu erwarten, und die Versuchsergebnisse decken sich weitgehend mit dieser Erwartung.

Die Summe der Werte für den aktiven Wasserstoff und das gebundene Chlor nahm während der Behandlung bei 250°C gar nicht, bei 350°C geringfügig gegenüber dem an bei 180°C entgastem Ae st 65 gemessenen akt. H-Werten von $\sim 100 \text{ mVal/100 g}$ ab; es hatte also eine geringe Kondensation von Silanolgruppen untereinander oder zwischen Si-Cl und Si-OH -Gruppen zu Siloxangruppen stattgefunden. Dieser Verlauf deckt sich nur schlecht mit den Ergebnissen der in Kapitel 7.1. beschriebenen Versuche zur thermischen Dehydroxylierung. Dies rührt wohl daher, daß die Geschwindigkeit der Kondensation mit steigendem Druck abnimmt.

10.5. Umsetzung mit Acetylchlorid

Acetylchlorid, CH_3COCl , eignet sich zur Chlorierung einiger weniger Alkohole, wie z.B. Triphenylcarbinol, und zur Spaltung von Äthern zu Alkylchloriden und Alkylacetaten, während es mit der Mehrzahl der Alkohole unter HCl -Abspaltung Essigsäureester liefert (64).

Es sollte untersucht werden, ob Acetylchlorid mit Silanolgruppen zur Reaktion zu bringen ist und ob dabei Si-OCOCH_3 - oder Si-Cl -Gruppen entstehen.

10.5.1. Durchführung, Ergebnisse

Da die Behandlung mit Acetylchlorid in flüssiger Phase unter Normaldruck wegen dessen niedrigen Siedepunktes von 51°C wenig erfolgversprechend schien, wurde die Reaktion nach dem unter 10.4.1.2. b. beschriebenen Verfahren in der Gasphase durchgeführt.

Das eingesetzte Acetylchlorid war zuvor durch einfache Destillation grob gereinigt worden.

Die Temperatur an der aus bei 180°C entgastem Ae st 65 bestehenden Probe betrug 200°C , die Behandlungsdauer 6,5 Stunden.

Die Substanz wurde 16 Stunden bei 180°C entgast und die Gehalte an aktivem Wasserstoff, Chlor und Acetylgruppen (durch Titration nach Hydrolyse zu Essigsäure als Summe $\text{HCl} + \text{HAC}$) bestimmt.

Die Analysenergebnisse sind:

Chlor:	~ 0 mVal/100 g
Acetat:	39,8 mVal/100 g
akt. H:	65,7 mVal/100 g

Demnach reagiert das Acetylchlorid zwar relativ leicht mit den Silanolgruppen des Aerosils, liefert aber ausschließlich Si-OAc-Gruppen und ist als Chlorierungsmittel nicht brauchbar.

10.6. Zusammenfassende Betrachtung der Reaktionen
mit SCl_2 , S_2Cl_2 , COCl_2 , CCl_4 und CH_3COCl

Die in den Abschnitten 10.2. bis 5. beschriebenen Versuche zur Chlorierung der Silanolgruppen auf Aerosiloberflächen wurden vor allem deshalb durchgeführt, weil die dabei eingesetzten Reagenzien eine Variation der Reaktionsbedingungen in mehrfacher Weise gestatteten. Aus den Ergebnissen wurden Hinweise auf die Gründe erhofft, die zu einer Blockierung der Umsetzung mit SOCl_2 nach Reaktion von etwa 40% der OH-Gruppen führen. Insbesondere wurde erwartet, daß aus der Abhängigkeit des jeweils erreichbaren Chlor-Endgehaltes von der Reaktionstemperatur und von der Molekelstruktur bzw. -größe des eingesetzten Chlorierungsmittels Erkenntnisse zu diesem Problem gewonnen werden könnten.

Es wurden ausschließlich solche Chlorverbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit Hydroxylverbindungen leicht flüchtige Produkte liefern, weil die irreversible Sorption von Reaktionsprodukten, wie z.B. bei Umsetzung mit PCl_3 , die sterischen und chemischen Verhältnisse auf der Oberfläche stark verändert und gültige Schlüsse auf das unbelagte Aerosil nicht zugelassen hätte.

Es zeigte sich, daß alle eingesetzten Substanzen mit Silanolgruppen selbst bei z. T. drastisch erhöhten Temperaturen erheblich langsamer reagieren als das Thionylchlorid. Nur bei der Reaktion mit S_2Cl_2 konnte ein weitgehend konstanter Endwert des Chloridgehaltes erzielt werden, der etwas

niedriger als der bei Verwendung von Thionylchlorid erhaltene Wert lag. In allen anderen Fällen war die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, daß die Erreichung eines konstanten Endwertes nicht abgewartet werden konnte, zumal neben der eigentlichen Chlorierung unerwünschte Nebenreaktionen abliefen, z.B. der thermische Zerfall bei den Schwefelchloriden und die Kondensation von Silanolgruppen bei der Umsetzung mit CCl_4 oberhalb 250°C . Diese Nebenreaktionen hätten mit ihrem Fortschreiten zunehmend z. T. unkontrollierbare Veränderungen der Bedingungen bewirkt und die Aussagekraft der Ergebnisse weiter beeinträchtigt.

Es muß somit zusammenfassend festgestellt werden, daß die Vorteile, die die hier eingesetzten Chlorierungsmittel gegenüber Thionylchlorid bezüglich der Variationsmöglichkeiten von Reaktionsbedingungen zu bieten schienen, vom Nachteil ihrer geringen Reaktivität bei weitem überwogen werden.

10.7. Chlorierung mit Thionylchlorid in Gegenwart von Lewisbasen

Nachdem die in den Abschnitten 10.2. bis 10.5. beschriebenen Versuche keinerlei Aufschlüsse über die Gründe der unvollständigen Umsetzung oberflächenständiger Silanolgruppen mit Thionylchlorid u.a. geliefert hatten, wurden die Experimente mit SOCl_2 auf der Grundlage neuer theoretischer Überlegungen wieder aufgenommen:

Außer in den unter 10.1.3. diskutierten, wenig wahrscheinlichen Mechanismen könnte die Ursache der nur teilweisen Umsetzung oberflächenständiger Silanolgruppen mit SOCl_2 in deren Blockierung durch starke Wasserstoffbrücken liegen.

Diese Wasserstoffbrücken können entweder zwischen vicinal gepaarten Silanolgruppen bereits bestehen oder aber sich durch Anlagerung von während der Reaktion



gebildetem Chlorwasserstoff ausbilden.

In beiden Fällen müßte die Reaktionsausbeute erheblich zu verbessern sein, wenn in einem Lösungsmittel gearbeitet wird, das seinerseits mit Hydroxylgruppen und HCl-Molekeln Wasserstoffbrücken ausbilden und damit deren gegenseitige Wechselwirkung aufheben kann. Dies gilt allerdings nur dann, wenn die Lösungsmittelmolekeln nicht zu fest an die Silanolgruppen adsorbiert werden und diese dadurch wiederum blockieren.

10.7.1. Chlorierung mit Thionylchlorid in Gegenwart tertiärer Amine

Bei der Chlorierung alkoholischer Hydroxylgruppen mit SOCl_2 werden in der präparativen organischen Chemie zuweilen tertiäre Amine zur Bindung des während der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffes und Erhöhung der Ausbeute eingesetzt. Dieses ist besonders dann von Vorteil, wenn zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei möglichst niedrigen Temperaturen gearbeitet werden muß (61).

Gegenüber Hydroxylgruppen auf SiO_2 -Oberflächen fungieren Amine unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken als Protonenakzeptoren (163,169,170,10).

Damit erfüllen tertiäre Amine die oben genannten Bedingungen für möglicherweise geeignete Lösungsmittel zur quantitativen Umsetzung von Thionylchlorid mit den Silanolgruppen der Aerosiloberfläche.

10.7.1.1. Durchführung, Ergebnisse

Entsprechend der durch tertiäre Amine katalysierten Chlorierung von Alkoholen wurden die für diesen Zweck gebräuchlichen Amine Pyridin, Dimethylanilin, Triäthylamin und Triäthylamin im Gemisch mit Thionylchlorid eingesetzt und im übrigen genau so verfahren wie bei der Reaktion mit reinem Thionylchlorid in flüssiger Phase (siehe Abschnitt 10.1.1.).

Es zeigte sich, daß keine der verwendeten Basen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als Katalysator geeignet ist, weil sich die Ansätze alle nach kurzer Zeit zunehmend dunkel verfärbten und die offensichtlich aus Reaktionen des Thionylchlorids mit den Aminen stammenden Produkte auch durch Entgasen im Hochvakuum bei 200°C nicht von der Aerosiloberfläche entfernt werden konnten.

10.7.2. Chlorierung mit Thionylchlorid in Benzol

Benzol stellt auf Grund seines 6π -Elektronensystems einen schwachen Elektronendonator dar und ist daher in der Lage, mit Elektronenakzeptoren unter Ausbildung von Addukten in Wechselwirkung zu treten. Besonders deutlich wird diese Eigenschaft in der Fähigkeit des Benzols, mit einer Vielzahl von Kationen, Metallatomen, organischen Akzeptoren u.a. stabile Charge-Transfer-Komplexe zu bilden (83).

Chlorwasserstoff ist in Benzol in geringem Maße löslich. Angaben über die Sättigungskonzentration von HCl in C_6H_6 konnten in der Literatur nicht gefunden werden, aber durch Extrapolation der von Saylor (79) angegebenen Werte für den HCl-Partialdruck über benzolischen Lösungen läßt sich näherungsweise errechnen, daß bei 30°C die gesättigte Lösung etwa 0,35 molar ist. Zahlreiche Autoren (80-82) wiesen durch

infrarotspektroskopische Messungen nach, daß in den benzolischen Lösungen Assoziate der HCl-Wasserstoffatome an das π -System des Aromaten vorliegen.

Auf Grund seiner Fähigkeit, HCl zu solvatisieren und wegen seiner völligen Indifferenz gegen Thionylchlorid schien Benzol geeignet, eventuell auf der Aerosiloberfläche fixierte HCl-Moleküle abzutransportieren und die vorher blockierten Silanolgruppen der Reaktion mit SOCl_2 zugänglich zu machen.

An die Hydroxylgruppen auf SiO_2 -Oberflächen wird Benzol über Wasserstoffbrücken angelagert, wobei das 6π -Elektronensystem als Protonenakzeptor fungiert (171-173).

10.7.2.1. Durchführung

Benzol "reinst" wurde in verschiedenen Verhältnissen (1:1; 2:1; 4:1; 9:1) mit Thionylchlorid vermischt und das Gemisch nach Zugabe von einigen Tropfen Leinöl über eine Kolonne abdestilliert. Dieses Verfahren erschien günstiger als eine getrennte Destillation der Komponenten vor dem Vermischen, weil so die aus Reaktionen des Thionylchlorids mit dem Wasser und Verunreinigungen des Benzols gebildeten Produkte in einem Arbeitsgang entfernt werden konnte.

Das farblose Destillat wurde mit bei 180°C entgastem Aerosil st 59 zu einem dickflüssigen Brei vermengt. Die Ansätze wurden verschieden lange im Ölbad bei einer Badtemperatur von 90°C am Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren der überschüssigen Lösungen wurden die Reaktionsprodukte jeweils etwa 20 Stunden bei 190°C entgast und die Gehalte an Chlorid und aktivem Wasserstoff bestimmt.

10.7.2.2. Ergebnisse

Die Werte für den Chloridgehalt und den aktiven Wasserstoff sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Chlorierung von Aerosil mit Gemischen von Benzol und Thionylchlorid

Substanz	V	t (h)	Cl-Gehalt (mVal/100g)	akt.H-Gehalt (mVal/100g)	Summe Cl- + H-Gehalt (mVal/100g)
Ae st 59	1:1	75	81,2	33,5	114,7
Ae st 59	2:1	73	90,1	20,2	110,3
Ae st 59	4:1	78	110,0	-	110,0
Ae st 59	9:1	71	43,1	70,8	113,9
Ae st 59	4:1	8	67,3	45,8	113,1
Ae st 59	4:1	18	97,3	14,2	111,5

V = Verhältnis Benzol : Thionylchlorid

t = Behandlungsdauer in Stunden

10.7.2.3. Zusammenfassung, Diskussion

Aerosil st 59 wurde mit Gemischen von Benzol und Thionylchlorid in den Verhältnissen 1:1, 2:1, 4:1 und 9:1 zwischen 8 und 78 Stunden am Rückfluß erhitzt. Bei allen Ansätzen wurden höhere Chloridgehalte erzielt als bei der Umsetzung

mit reinem Thionylchlorid.

Dies bestätigt die Annahme, daß die Blockierung der mit reinem Thionylchlorid nicht erfaßten Silanolgruppen durch Wasserstoffbrücken zu benachbarten Gruppen oder zu adsorbierten HCl-Molekeln hervorgerufen wurde. Benzol ist auf Grund seiner Fähigkeit zur Ausbildung von passiven Wasserstoffbrücken geeignet, diese Blockierung aufzuheben.

Es ist anzunehmen, daß tertiäre Amine gleichfalls die quantitative Chlorierung der Silanolgruppen katalysieren können. Eine experimentelle Prüfung dieser Annahme war wegen der unter 10.7.1.1. beschriebenen Nebenreaktionen nicht möglich.

Die Geschwindigkeit der Chlorierung nimmt mit steigendem Benzolanteil des Gemisches stark ab, und bei einem Mischungsverhältnis $C_6H_6/SOCl_2$ von 9:1 sind selbst nach 71 Stunden erst 37% der Silanolgruppen zur Umsetzung gelangt. Diese Tatsache läßt sich nicht allein mit der normalen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von den Konzentrationen der beteiligten Partner wie bei Umsetzungen in homogener Phase erklären, es sei denn, man nimmt eine Reaktion höherer Ordnung bezüglich des Thionylchlorids an. Da diese Annahme nicht zu rechtfertigen ist, erscheint es vielmehr wahrscheinlich, daß die Adsorption von Benzol an die Oberfläche mit steigender Konzentration den Zutritt des Thionylchlorids zunehmend erschwert und daß somit die behinderte Diffusion des $SOCl_2$ im Nahbereich der Oberfläche zum allein geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion wird.

Das Optimum des Mischungsverhältnisses von Benzol und Thionylchlorid bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute liegt nach den vorliegenden Ergebnissen im Bereich von 4:1. Mit einem solchen Gemisch lassen sich alle Silanolgruppen der Oberfläche bei einer Reaktionsdauer von maximal 78 Stunden in Si-Cl-Gruppen überführen.

10.8. Versuche zur Fluorierung von Aerosil

In den hier beschriebenen Versuchen sollte geprüft werden, ob und unter welchen Bedingungen eine Substitution der Silanolgruppen auf SiO_2 -Oberflächen durch Fluor ohne weitergehende Reaktionen des Festkörpers möglich ist.

Als Fluorierungsmittel kamen nur Verbindungen in Frage, die nach der Umsetzung wieder leicht vom Aerosil entfernt werden konnten und die bei der Reaktion mit Hydroxylgruppen keine schwer flüchtigen, in aprotische, organischen Lösungsmitteln unlöslichen Produkte liefern.

Aus den zur Wahl stehenden Substanzen wurden für die Durchführung dieser Versuchsreihe HF , NH_4F und SF_4 ausgewählt.

Über die Einwirkung der genannten Verbindungen auf Glas, SiO_2 und Silikate sind in der Literatur widersprüchliche Angaben zu finden.

Während einige Autoren angeben, daß HF (136,137), SF_4 (138), SOF_2 (140) und HSO_3F (143) völlig trockenes Glas und SiO_2 nicht angreifen, wurde in anderen Untersuchungen festgestellt, daß auch bei völligem Wasserausschluß Reaktionen dieser Verbindungen mit Siliziumdioxid und Silikaten stattfinden (133,134,135,139,141,142).

10.8.1. Umsetzung von Aerosil mit Fluorwasserstoff

In dieser Versuchsreihe sollte das Verhalten von wasserfreiem HF gegenüber Aerosil unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden.

10.8.1.1. Umsetzung mit wasserfreiem HF in der Gasphase

Wasserfreier Fluorwasserstoff wurde bei Raumtemperatur über in einem Glasrohr befindliches, bei 180°C entgastet Ae st 65 geleitet. Das aus dem Reaktionsrohr austretende Gas wurde in einer mit festem NaOH gefüllten Waschflasche aufgefangen.

Das Aerosil wurde dabei vom Fluorwasserstoff so heftig angegriffen, daß man die Abnahme seiner Menge gut mit dem Auge verfolgen konnte. Nach 18 Minuten war die gesamte Substanz (ursprünglich ~3 g) verschwunden.

Das Ergebnis dieses Versuches beweist, daß die Gegenwart von Wasser zur Einleitung der Reaktion von Kieselsäuren mit HF nach



nicht erforderlich ist.

Die verwendete Apparatur aus Duran zeigte nach der Umsetzung keine sichtbaren Ätzspuren.

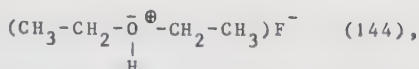
Die Reaktionsgeschwindigkeit des HF mit SiO₂ hängt naturgemäß stark von dessen Oberflächenbeschaffenheit und -größe ab. Die zitierten Feststellungen mancher Autoren, daß Glas und Quarz von absolut trockenem HF nicht angegriffen werden, beruhen demnach auf durch die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit veranlaßten Irrtümern.

10.8.1.2. Umsetzung mit HF in Diäthyläther

In diesem und den folgenden Versuchen (10.8.1.3., 10.8.2.) sollte untersucht werden, wie sich die Senkung der Acidität des Fluorwasserstoffs durch Zugabe basischer Lösungsmittel

auf dessen Reaktivität gegenüber Aerosil auswirkt.

Diäthyläther, im folgenden kurz Äther genannt, ist auf Grund seiner freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom eine schwache Lewisbase und bildet mit Fluorwasserstoff eine Additionsverbindung folgender Struktur



die bei der Siedetemperatur des Äthers praktisch vollständig in die Ausgangskomponenten dissoziiert.

10.8.1.2.1. Durchführung

- a. In reinen, wasserfreien Äther wurde unter Eiskühlung trockener Fluorwasserstoff aus einer Stahlflasche eingeleitet, bis eine etwa 2%ige Lösung entstanden war (Kontrolle durch gelegentliche Wägung des Absorptionsgefäßes).

Die Äther-HF-Lösung wurde in der Glovebox mit 4,7813 g bei 180°C entgastem Ae st 65 zu einem dünnflüssigen Brei vermengt und das Gemisch unter Feuchtigkeitsabschluß 28 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Abziehen der Äther-HF-Lösung im Vakuum wurde das Aerosil 24 Stunden bei 180°C entgast, gewogen und sein Fluoridgehalt an drei getrennten Proben bestimmt.

Die Ausführung der quantitativen Fluoridbestimmung ist in Abschnitt 10.8.4., S. 131) beschrieben.

- b. Hier wurde das eingewogene (3,9420 g), entgaste

Aerosil nicht bei Raumtemperatur, sondern unter Rückflußkochen mit der Äther-HF-Lösung behandelt. Im übrigen wurde wie bei a.) verfahren.

10.8.1.2.2. Ergebnisse

a. Während der Umsetzung des entgasten Ae st 65 mit HF in Äther bei Raumtemperatur fanden keine sichtbaren Veränderungen des Reaktionsgemisches statt. Nach der Entgasung war die Kieselsäure zu Klumpen zusammengebacken. Das zunächst völlig hydrophobe Material wurde bei 30minütigem Schütteln mit Wasser gleichmäßig dispergiert und verblieb nach Zugabe von Benzol und erneutem Schütteln in der wäßrigen Phase.

Die ausgeprägte Hydrophobie ist ein charakteristisches Merkmal fluorierter SiO_2 - und Silikatoberflächen (34,174) und wird zum qualitativen Nachweis von Fluoriden in der "Ätzprobe" herangezogen.

Das Gewicht der fluorierten Kieselsäure lag um $0,7592 \text{ g} \triangle 15,9\%$ unter der ursprünglichen Aerosileinwaage; ihr Fluoridgehalt betrug $371,0 \text{ mVal}/100 \text{ g}$.

b. Schon während der Aufheizphase fand im Reaktionsansatz eine feinperlige Gasentwicklung statt, und nach zweistündigem Sieden unter Rückfluß schien sich das Aerosil vollständig aufgelöst zu haben. Entgegen dem ersten Augenschein verblieben jedoch nach Abziehen der Äther-HF-Lösung und Entgasung bei 180°C $1,0309 \text{ g}$ $26,2\%$ der Einsatzmenge fluorierten Aerosils, das sich in Aussehen und Verhalten nicht von dem nach a.) erhaltenen Produkt unterschied.

Sein Fluoridgehalt betrug $346,0 \text{ mVal}/100 \text{ g}$.

10.8.1.2.3. Zusammenfassung

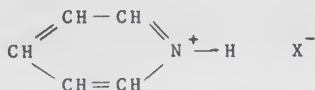
Eine zweiprozentige Lösung von HF in Äther löste bei Raumtemperatur Aerosil in langsamer Reaktion auf. Die Gewichtsabnahme der Probe betrug nach 24stündiger Behandlung 15,9%, ihr Fluoridgehalt 371,0 mVal/100 g.

Die Steigerung der Temperatur um $\sim 15^{\circ}\text{C}$ bewirkte, wohl infolge weitgehender Dissoziation des Oxoniumfluorids, eine Vervielfachung der Reaktionsgeschwindigkeit. Beim Sieden unter Rückfluß wurden in zwei Stunden 73,8% des eingesetzten Aerosils aufgelöst. Der Fluoridgehalt des Produktes betrug 346,0 mVal/100 g.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Lewisbasizität von Diäthyläther bei weitem nicht ausreicht, um die Reaktivität von HF gegenüber Siliziumdioxid entscheidend zu senken.

10.8.1.3. Umsetzung mit HF in Pyridin

Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, ist eine mittelstarke Lewisbase und bildet mit Brönsted-Säuren Salze der Struktur



Die Pyridiniumsalze starker Säuren sind relativ stabil und können bei Raumtemperatur isoliert werden, während die Salze schwacher Säuren wie HF nur bei tiefen Temperaturen, in überschüssigem Pyridin oder flüssigem HF beständig sind (145).

10.8.1.3.1. Durchführung

In 100 ml wasserfreies, durch fraktionierte Destilla-

tion gereinigtes Pyridin wurde unter Eiskühlung HF aus einer Stahlflasche eingeleitet, bis die Ausfällung von Pyridiniumfluorid einsetzte.

Nach Zugabe von 6,4390 g entgasten Aerosils st 65 wurde das Gemisch unter Feuchtigkeitsausschluß 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Pyridins unter leichtem Erwärmen im Vakuum wurde die Probe 26 Stunden bei 180°C entgast, gewogen und ihre Gehalte an Fluorid und aktivem Wasserstoff bestimmt.

10.8.1.3.2. Ergebnisse

Die mit HF in Pyridin behandelte Kieselsäure unterschied sich in ihrem Aussehen nicht von rohem Aerosil. Die Substanz war zunächst hydrophob, wurde aber im Kontakt mit destilliertem Wasser binnen 30 Minuten vollständig benetzt.

Das Gewicht der Probe hatte sich durch die Umsetzung um 0,1759 g = 2,73% der Ausgangsmenge verringert.

Der Fluoridgehalt des Produktes betrug 350,1 mVal/100 g, sein Gehalt an aktivem Wasserstoff 14,8 mVal/100 g.

10.8.1.3.3. Zusammenfassung

Die Senkung der Acidität von Fluorwasserstoff durch Lösen in überschüssigem Pyridin führte zu einer erheblichen Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit SiO₂. Dennoch blieb auch hier die Reaktion nicht auf die Substitution der oberflächenständigen Silanolgruppen beschränkt. Die Menge des Aerosils nahm in 18 Stunden um 2,73% ab; der Fluoridgehalt des Produktes war 3,5 mal so

groß wie der Silanolgruppengehalt des Ausgangsmaterials.

Der mit 14,8 mVal/100 g relativ niedrige Gehalt an akt. Wasserstoff läßt den Schluß zu, daß bei der Umsetzung von Kieselensäuren mit Fluorwasserstoff die Silanolgruppen bevorzugt reagieren und daß die Aufspaltung von Siloxanbrücken eine deutlich höhere Aktivierungsenergie erfordert.

10.8.2. Umsetzung von Aerosil mit Ammoniumfluorid in organischen Basen

In diesen Versuchen wurde die Brönsted-Acidität des Reaktionsgemisches durch Verwendung von NH_4F statt HF und von N,N'-Dimethylanilin oder Tri-n-butylamin statt Äther oder Pyridin weiter gesenkt und im übrigen, wie unter 10.8.1.2. und 10.8.1.3. beschrieben, verfahren.

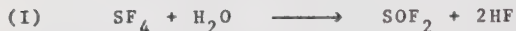
Es zeigte sich, daß Fluorwasserstoff Aerosil auch in Gegenwart starker Lewisbasen auflösen kann: Nach der Umsetzung in N,N'-Dimethylanilin hatte sich das Gewicht der Proben um 4,2%, in Tri-n-Butylamin um 3,5% (jeweils Mittelwerte aus zwei getrennten Ansätzen) verringert. Die Fluoridgehalte der Produkte betrugen im Mittel 338,9 mVal/100 g (Dimethylanilin) und 361,2 mVal/100 g (Tributylamin).

Die Ergebnisse liefern keinen unmittelbaren Vergleich zu den mit HF in Pyridin erhaltenen Werten, weil hier zur Entfernung der hochsiedenden Lösungsmittel im Vakuum starke Temperaturerhöhung erforderlich war.

10.8.3. Umsetzung von Aerosil mit Schwefeltetrafluorid

Schwefeltetrafluorid, SF_4 , ist im Gegensatz zu dem äußerst

reaktionsträgen SF_6 ein energisches Fluorierungsmittel. Mit geringen Mengen Wassers reagiert es nach der Gleichung

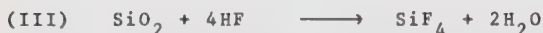


zu Thionylfluorid und Fluorwasserstoff; ein Überschuß an Wasser liefert SO_2 und HF (146).

Die Reaktion von SF_4 mit Silanolgruppen sollte, wenn überhaupt, nach



ablaufen. Reagiert der gebildete Fluorwasserstoff mit der Kieselsäure nach



weiter, wird Wasser gebildet, das sich sofort mit überschüssigem SF_4 nach Gleichung (I) umsetzt.

Der Einsatz von SF_4 als Fluorierungsmittel bietet also gegenüber der Verwendung von HF oder NH_4F den Vorteil, daß im Reaktionsansatz kein freies Wasser gebildet werden und die Menge an freigesetztem Fluorwasserstoff den ursprünglichen Silanolgruppengehalt des Probenmaterials nicht übersteigen kann.

10.8.3.1. Durchführung

Zur Darstellung von SF_4 nach (147) wurde fein gemahlenes NaF in wasserfreiem Acetonitril suspendiert und dem Gemisch unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur SCl_2 zugetropft.

Das gebildete Schwefeltetrafluorid wurde von einem langsamen Strom trockenen Stickstoffs in eine mit

Methanol/Trockeneis gekühlte Fäße transportiert und dort verflüssigt (Kp. SF_4 : -40°C).

Die Umsetzung des Schwefeltetrafluorids mit bei 180°C entgastem Ae st 65 erfolgte in der schon vorher mehrfach verwendeten, auf S. 64 abgebildeten Apparatur nach dem unter 9.1.2., S. 64 beschriebenen Verfahren.

Die Temperatur an der Aerosilprobe betrug 100°C , die Behandlungsdauer 9,5 Stunden.

Nach 22stündiger Entgasung des Aerosils wurden seine Gehalte an Fluorid und aktivem Wasserstoff bestimmt.

10.8.3.2. Ergebnisse, Diskussion

Das mit SF_4 umgesetzte Ae st 65 zeigte keine sichtbaren Veränderungen gegenüber unbehandeltem Material, wurde aber von Wasser erst nach längerem Schütteln benetzt.

Der Fluoridgehalt der Probe betrug 227,5 mVal/100 g; der Gehalt an aktivem Wasserstoff lag bei 11,9 mVal/100 g.

Aus technischen Gründen war es bei diesem Versuch nicht möglich, eine eventuelle Gewichtsveränderung der Probe zu registrieren. Der im Vergleich zu den bei Umsetzung des Aerosils mit HF und NH_4F (10.8.1. und 10.8.2.) erhaltenen Produkten um rund ein Drittel geringere Fluoridgehalt des Aerosils deutet aber darauf hin, daß hier die Reaktion weitgehend auf oberflächenständige Silanol- und Siloxangruppen beschränkt blieb.

Die Gesamtflächendichte der Si-F und Si-OH-Gruppen betrug

6,49 Gruppen pro 100 Å² ¹⁾. Sie lag damit deutlich unter der Flächendichte von 7,87 monofunktionell gebundenen Substituenten/100 Å², die eine ideale (100)-Spaltfläche des β -Cristobalits nach dem Peri-Modell aufweisen würde (siehe Einleitung).

Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß reines SF₄ unter den hier angewendeten Reaktionsbedingungen den SiO₂-Festkörper nicht angreift und nur mit den Silanolgruppen der Oberfläche nach Gleichung (II) reagiert. Es erscheint wahrscheinlich, daß der in der Primärreaktion (II) gebildete, bei der gewählten Anordnung im Reaktionsraum verbliebene Fluorwasserstoff das Übergreifen der Fluorierungsreaktion auf Siloxanbrücken der Oberfläche bewirkt hat.

Trifft diese Annahme zu, ist eine quantitative Fluorierung der Silanolgruppen ohne Angriff auf den Festkörper zu erreichen, wenn der zunächst gebildete Fluorwasserstoff sofort von der Aerosiloberfläche abtransportiert und aus dem Reaktionsraum entfernt wird. Leider konnten keine Versuche zur Abklärung dieser Frage durchgeführt werden, weil die zur Verfügung stehenden SF₄-Mengen äußerst gering waren.

Versuche, Schwefeltetrafluorid nach der in (147) gegebenen Vorschrift in guten Ausbeuten darzustellen, scheiterte wahrscheinlich daran, daß das eingesetzte NaF trotz mehrtägigen Mahlens in einer Kugelmühle die erforderliche Korngröße ($d < 10 \mu$ (147)) bei weitem überschritt.

1) Anmerkung:

Diesem Wert ist die spezifische Oberfläche des unbehandelten Ae st 65 zugrunde gelegt. Eine Messung der spezifischen Oberfläche des fluorierten Produktes war mangels ausreichender Probenmenge nicht möglich.

10.8.4. Quantitative Bestimmung der Fluoridgehalte von modifizierten Aerosilen

Zur Bestimmung des Fluoridgehaltes der in den Versuchen 10.8.1. bis 10.8.3. erhaltenen Proben stand eine fluorid-sensitive Elektrode zur Verfügung. Diese Elektrode erlaubt nach Angaben des Herstellers¹⁾ Fluoridbestimmungen durch potentiometrische Titration mit $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen, ohne daß eine vorherige Isolierung des Fluorids aus dem Probenmaterial erforderlich sei. Über Störeinflüsse durch Fremdionen werden - außer für OH^- - keine Angaben gemacht.

Erste Meßversuche mit der Elektrode zeigten, daß alle Alkalikationen einschließlich NH_4^+ und zahlreiche Anionen schon im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 0,01 N starken Einfluß auf das Elektrodenpotential nehmen. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, bei Durchführung der quantitativen Fluoridbestimmungen die Gesamtionenkonzentration in der Lösung so niedrig wie möglich zu halten.

10.8.4.1. Durchführung

Zur Eichung der Fluoridelektrode wurde eine Titrationskurve aufgenommen: 10 ml einer mit Essigsäure auf $\text{pH} = 6,5$ angesäuerten 0,1 N NaF-Lösung wurden mit 0,1 N $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung titriert und der Verlauf des Potentials zwischen der Meßelektrode und einer Hg/HgSO₄-Bezugselektrode als Funktion der $\text{La}(\text{NO}_3)_3^-$ -Zugabe aufgenommen.

Am Äquivalenzpunkt des Systems $\text{La}^{3+}/\text{F}^-/\text{LaF}_3$ betrug die Potentialdifferenz zwischen Meß- und Bezugselektrode +335 mV.

1) Orion Corporation, USA

Zur Bestimmung der Fluoridgehalte der modifizierten Aerosile wurden die eingewogenen Proben mit möglichst wenig konz. NH_3 -Lösung angefeuchtet, in 50 ml Wasser aufgenommen, durch Zugabe von Essigsäure auf $\text{pH} = 6,5$ angesäuert und mit einer $0,1 \text{ N La}(\text{NO}_3)_3$ Lösung bis zur Erreichung des Äquivalenzpotentials titriert.

An jeder Substanz wurden drei getrennte Bestimmungen vorgenommen. Die Abweichungen der Ergebnisse waren stets kleiner als $\pm 1\%$.

10.8.5. Zusammenfassung der Fluorierungsversuche am Aerosil

Bei der Einwirkung von HF in Diäthyläther, HF in Pyridin, NH_4F in N,N'-Dimethylanilin, NH_4F in Tri-n-butylamin und SF_4 auf Aerosil blieb die Reaktion in allen Fällen trotz strengen Wasserausschlusses nicht auf die Substitution der oberflächenständigen Hydroxylgruppen durch Fluor beschränkt. Die Fluoridgehalte der Produkte lagen stets weit über dem Silanolgruppengehalt des eingesetzten Aerosils.

Von allen erprobten Reagenzien zeigten SF_4 und HF in Pyridin die geringste Aggressivität gegenüber der Kieselsäure; hier blieben die Reaktionen weitgehend (HF/Pyridin) oder vollständig (SF_4) auf die Silanol- und Siloxangruppen der Oberfläche beschränkt.

Die Ergebnisse der Behandlung von Aerosil mit Schwefeltetrafluorid legen den Schluß nahe, daß SF_4 Siloxangruppen nicht angreift und daß nur der in der Reaktion



gebildete Fluorwasserstoff ein Fortschreiten der Umsetzung

bewirkt. Aus technischen Gründen war es nicht möglich, diese Annahme experimentell zu überprüfen.

Bei allen Fluorierungsreaktionen mit Ausnahme der SF_4 -Behandlung wurden Fluoridgehalte zwischen ~ 340 und ~ 370 mVal/100 g erzielt. Mit der spezifischen Oberfläche des Aerosils von $222 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ergaben sich daraus Flächendichten zwischen 9,02 und 10,03 Fluoratomen pro $100 \text{ \AA}^2$.

Da der praktische Platzbedarf eines Fluoratoms etwa $10 \text{ \AA}^2$ beträgt (183), entsprechen diese Werte einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit Fluor.

Über die Reaktionen von Alkoholen mit Silanol- und Siloxan-
gruppen auf SiO_2 -Oberflächen liegen zahlreiche Untersuchun-
gen vor (21,34,118-127).

Bei allen Autoren herrscht Einigkeit darüber, daß die be-
obachtete Chemisorption von Alkoholen vor allem auf der
Veresterung mit den Silanolgruppen nach



beruht.

Dagegen decken sich die Literaturangaben nicht in der Frage,
ob und in welchem Ausmaß neben der Reaktion (I) ein nucleo-
philer Angriff der alkoholischen OH-Gruppen auf oberflächen-
ständige Siloxanbrücken nach



erfolgen kann.

Stöber et al. (120) und Kiselev (127) fanden, daß bei der
Chemisorption von Methanol an Silicagel mehr Methoxylgruppen
an den Oberflächen gebunden werden als ursprünglich Silanol-
gruppen vorhanden waren. Die genannten Autoren unternahmen
allerdings, soweit hier bekannt, keine Messungen des nach
der Methoxylierung verbliebenen Si-OH-Gehaltes. Im Gegensatz
zu diesen Befunden stehen die Ergebnisse zahlreicher anderer
Untersuchungen, nach denen die Menge des chemisorbierten
Alkohols stets kleiner ist als die der Silanolgruppen auf
der Ausgangssubstanz, wobei der erreichbare Umsetzungsgrad
mit steigendem Molgewicht der Alkohole aus sterischen Grün-
den abnimmt (34,125,126).

Die geschilderten Diskrepanzen beruhen zweifellos darauf, daß je nach Herstellungsverfahren und Vorbehandlung der untersuchten SiO_2 -Präparate verschieden große Mengen von sterisch gespannten Siloxangruppen an den Oberflächen vorliegen, die im Gegensatz zu nicht deformierten, gegen Alkohole indifferenten Si-O-Si-Brücken nach Gleichung (II) aufgesprengt werden können (125; siehe auch Abschnitt 1).

Über die Umsetzung der in dieser Arbeit verwendeten Aerosile mit Methanol, Äthanol und Äthanolamin lagen bereits Untersuchungen von Wistuba (34) vor. Dort war festgestellt worden, daß der Methoxylgehalt nach zehnstündiger Behandlung mit CH_3OH im Soxhlet-Extraktor ~70% der ursprünglichen Si-OH-Dichte betrug. Mit Äthanol und Äthanolamin wurden nach der gleichen Methode Alkoxygehalte von ~50% der Si-OH-Menge erzielt.

Wistuba führte keine quantitativen Bestimmungen der verbliebenen Silanolgruppen durch. Daher liefern seine Ergebnisse keine Aussage darüber, ob die Chemisorption der Alkohole ausschließlich nach Gleichung (I) verlaufen war, oder ob daneben eine Öffnung gespannter Siloxanbrücken nach Gleichung (II) stattgefunden hatte.

Es sollte untersucht werden, in welchem Ausmaß Aerosile durch Behandlung mit Alkoholen in flüssiger Phase alkoxyliert werden können und inwieweit bei diesen Umsetzungen ein Aufbrechen von oberflächenständigen Siloxangruppen nach Gleichung (II) stattfindet.

11.1. Umsetzung von Aerosil mit Methanol

11.1.1. Durchführung

Die Behandlung der Aerosile mit CH_3OH erfolgte in einem Soxhlet-Extraktor. Dabei befand sich die vorher bei 180°C entgaste Kieselsäure in der Extraktionshülse. Der Vorratskolben des Gerätes enthielt trockenes Methanol p.a., dem zur Bildung von Calciummetholat etwas CaH_2 zugesetzt war. Das $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ diente der Bindung des nach Gleichung (I) während der Veresterungsreaktion gebildeten Wassers.

Die gesamte Apparatur unterhalb des Rückflußkühlers wurde zur Wärmeisolierung mit Aluminiumfolie und Zellstoff umhüllt, damit die Temperatur an der Aerosilprobe nur wenig unter dem Siedepunkt des Methanols von 65°C lag.

Gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit schützte ein dem Rückflußkühler aufgesetztes, mit P_4O_{10} -Trockenmittel gefülltes Rohr, dessen Füllung mindestens einmal täglich gewechselt wurde, weil sie durch Absorption von Methanol rasch an Wirksamkeit verlor.

Die Behandlungsdauer betrug jeweils 6 Tage.

Nach diesem Verfahren wurden drei getrennte Proben von Ae st 65 und zwei Proben von Ae st 59 mit Methanol umgesetzt.

Die methoxylierten Aerosile wurden zur Entfernung des überschüssigen Methanols bis zur Trockenheit bei Raumtemperatur und dann 20 Stunden bei 180°C entgast.

Eine Probe von Ae st 65 wurde nach der Methanolbehandlung zwei Tage mit wasserfreiem Petroläther, dem zur Bindung des Alkohols CaH_2 beigegeben war, extrahiert und erst dann entgast. Diese Maßnahme sollte zur Klärung der Frage dienen, ob die Entgasung bei 180°C zur vollständigen Entfernung von physikalisch adsorbiertem Methanol führt, oder ob zu diesem Zweck eine Extraktion erforderlich ist.

Abschließend wurden die Substanzen im Handschuhkasten in Schenkelkölbchen, siehe Abb.1, S. 14, und Wägegläser eingewogen und die Methoxylgruppen- und akt. H-Gehalte bestimmt.

Die Bestimmung der Methoxylgehalte erfolgte nach der Zeisel-Vieböck-Methode (128). Dabei werden die Methoxylgruppen der Oberflächenester durch siedende Jodwasserstoffsäure in Methyljodid überführt, das in einem langsamen N_2 -Strom in eine mit Br_2 und Eisessig beschickte Vorlage transportiert wird. Hier setzt sich das CH_3J zu CH_3Br und BrJ um. Letzteres wird durch überschüssiges Br_2 zu HJO_3 oxidiert. Nach Reduktion des unverbrauchten Broms mit Ameisensäure und Zugabe von KJ wird das ausgeschiedene Jod mit $0,1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

Die Berechnung der Methoxylgehalte erfolgt nach der Gleichung

$$x = \frac{V \cdot 100}{10 \cdot E \cdot 6} = \frac{V \cdot 1,667}{E}$$

Hier ist

x = Methoxylgehalt in $\text{mVal}/100\text{g}$

V = Verbrauch an $0,1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in ml

E = Substanzeinwaage in g

Zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs siehe S. 14.

Von einer Probe methoxylierten Aerosils st 65 wurde nach unter 8.2.1.1. beschriebenen Methode ein Infrarotspektrum im Wellenzahlenbereich von $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Das Spektrum ist in Abb. 9 wiedergegeben.

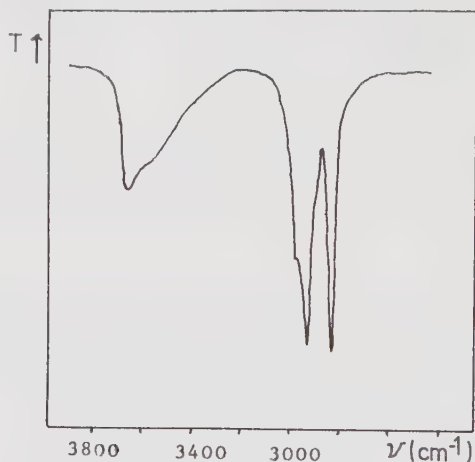


Abb. 9

Infrarotspektrum von methoxyliertem Ae st 65 in CCl_4

11.1.2. Ergebnisse

Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Die angegebenen Werte der CH_3O -Gehalte sind jeweils das Mittel aus drei, die der akt.H-Gehalte aus vier getrennten Bestimmungen.

Tabelle 10: Behandlung von Aerosil mit Methanol⁵⁾

Tabelle 10: Behandlung von Aerosil mit Methanol⁵⁾

Substanz	CH ₃ O-Gehalt (mVal/100g)	akt. H-Gehalt (mVal/100g)	$\Sigma^2)$ (mVal/100g)	Flächendichte aus $\Sigma^3)$ (Gruppen/100 Å ²)
Ae st 65 ¹⁾	132,6 ⁴⁾	17,1 ⁴⁾	149,8	4,06
Ae st 65 ¹⁾	129,2	16,4	145,6	3,95
Ae st 65 ¹⁾	134,2	17,0	151,2	4,10
Ae st 59 ¹⁾	111,9	14,4	126,4	5,51
Ae st 59 ¹⁾	115,6	15,8	131,5	5,74

- 1) bei 180°C entgast
- 2) Summe der CH₃O- und akt. H-Gehalte
- 3) Gesamtflächendichte der CH₃O- und Si-OH-Gruppen
- 4) nach Extraktion mit trockenem Petroläther über CaH₂
- 5) Reaktionsdauer jeweils 6 Tage

Die methoxylierten Substanzen waren hydrophob und wurden beim Verrühren mit Wasser zunächst nicht benetzt. Innerhalb einiger Minuten verloren sie ihren hydrophoben Charakter infolge Hydrolyse der Methoxylgruppen nach



und verhielten sich dann wie unbehandeltes Aerosil.

11.1.3. Zusammenfassung, Diskussion

Entgastes Aerosil st 59 und Aerosil st 65 wurden durch sechstägige Behandlung im Soxhlet-Extraktor mit wasserfreiem Methanol umgesetzt und nach Entgasung bei 180°C die Gehalte an Methoxylgruppen und akt. Wasserstoff bestimmt.

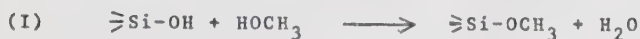
Die CH₃O-Gehalte der Proben lagen beim Ae st 65 mit einem Mittelwert von 132 mVal/100 g Aerosil deutlich über dem Silanolgruppengehalt des unbehandelten, bei 180°C entgasten Aerosils von 100 mVal/100 g. Daneben wurde am methoxylierten Ae st 65 noch ein Restgehalt von 17 mVal aktiven Wasserstoffs pro 100 g Kieselsäure festgestellt.

Das methoxylierte Ae st 59 wies einen mittleren CH₃O-Gehalt von 114 mVal/100 g auf, der mit der Menge an ursprünglich vorhandenen Silanolgruppen von 114 mVal/100 g genau übereinstimmt. Diese Übereinstimmung ist jedoch zufällig, denn es wurde außerdem ein Gehalt von 15 mVal/100 g aktiven Wasserstoffs gemessen.

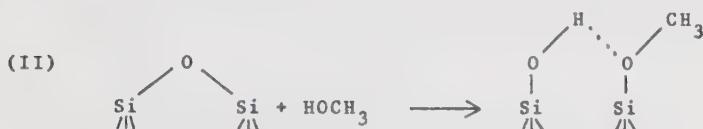
Bei einer Probe, die nach der Methanolbehandlung zur Entfernung physikalisch adsorbierten Alkohols zwei Tage mit wasserfreiem Petroläther extrahiert worden war, wichen die CH₃O- und OH-Gehalte nicht von den bei lediglich entgasten Substanzen gemessenen Werten ab. Daraus folgt, daß

die methoxylierten Produkte sehr wahrscheinlich kein physikalisch adsorbiertes Methanol enthielten. Dieser Schluß wird auch durch Beobachtungen anderer Autoren (124) gestützt, nach denen physisorbiertes Methanol bei 200°C im Hochvakuum binnen weniger Minuten desorbiert wird.

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß die langdauernde Behandlung der Aerosile mit Methanol bei dessen Siedetemperatur neben der Veresterung der Silanolgruppen nach



auch eine Aufspaltung von Siloxanbrücken nach



bewirkt.

Die Gesamtflächendichte der $\text{CH}_3\text{O-}$ und Si-OH- Gruppen auf methoxyliertem Ae st 65 betrug im Mittel 4,04 Gruppen/100 Å² gegenüber einer ursprünglichen Silanolflächendichte von 2,71 OH/100 Å² (siehe Abschnitt 7.3., S.33). Aus der Differenz beider Werte von 1,33/100 Å² folgt, daß 0,67 Siloxanbrücken pro 100 Å² nach Gleichung (II) aufgebrochen worden waren.

Die Gesamtflächendichte von Methoxyl- und Silanolgruppen auf Ae st 59 betrug 5,63 Gruppen/100 Å² gegenüber ursprünglich 4,97 OH/100 Å². Es waren also 0,33 Siloxanbrücken/100 Å² geöffnet worden.

Das Infrarotspektrum zeigt in Übereinstimmung mit den analytischen Werten, daß die Intensität der OH-Banden bei 3700 - 3400 cm⁻¹ gegenüber unbehandelten Proben stark abgenommen hat und auf C-H-Streckschwingung von chemisorbierten

CH₃-Gruppen basierende (123) Banden bei 2980, 2940 und 2840 cm⁻¹ mit hoher Extinktion auftreten. Ferner geht aus dem Verlauf der Si-OH-Banden hervor, daß auf methoxyliertem Aerosil nach wie vor frei schwingende und wasserstoffverbrückte Hydroxylgruppen vorliegen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Oberflächen der Aerosile auch nach mehrjähriger Lagerung an der Luft noch Siloxanbrücken tragen, die durch Reaktion mit Methanol in flüssiger Phase geöffnet werden können. Deren Anzahl ist bei dem geringer hydroxylierten Ae st 65 größer als bei Ae st 59 mit seiner schon im Rohzustand wesentlich höheren OH-Flächendichte.

11.2. Umsetzung von Aerosil mit Äthylenglykol

Es sollte untersucht werden, ob und in welchem Ausmaß eine erhebliche Steigerung der Reaktionstemperatur das Fortschreiten der bei der Umsetzung von Aerosil mit Methanol festgestellten Reaktionen 11.1. (I) und (II) beeinflusst.

Dabei mußten zum Erhalt guter Vergleichsmöglichkeiten alle Reaktionsbedingungen mit Ausnahme der Temperatur möglichst unverändert beibehalten werden. Aus diesem Grund schied zum Beispiel die Behandlung des Aerosils mit Methanol im Autoklaven aus, weil hier das bei der Veresterung und durch Kondensation des Alkohols gebildete Wasser nicht aus dem Reaktionsraum entfernt werden kann und eine ständige Wiederaufspaltung bereits gebildeter Oberflächenester bewirkt (34). Das Arbeiten unter Normaldruck hingegen setzt zur drastischen Erhöhung der Reaktionstemperatur die Verwendung eines hochsiedenden Alkohols voraus. Langkettige, einwertige Alkohole waren als Reagenzien für diese Versuche ungeeignet, weil der im Vergleich zu Methanol erheblich größere Platz-

bedarf ihrer Molekeln einen starken Einfluß sterischer Bedingungen auf den Fortgang der Reaktion bewirkt hätte.

Als hochsiedender Alkohol, der bezüglich seiner Molekülgröße dem Methanol noch am nächsten kommt, wurde Äthylenglykol für die hier beschriebenen Versuche verwendet.

11.2.1. Durchführung

Das Äthylenglykol wurde zur Trocknung mit Magnesiumspänen bis zu deren völliger Auflösung erhitzt und durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine Vigreux-Kolonne gereinigt.

Während des Siedens mit Magnesium trat intensiver Geruch nach Acetaldehyd auf; es hatten also offensichtlich Folgereaktionen der primär gebildeten Glykolate stattgefunden. (Über die Reaktion von Glykolen mit basischen, wasserbindenden Substanzen konnten keine Literaturangaben gefunden werden).

Die Umsetzung mit Aerosil erfolgte in einem wärmeisolierten Soxhlet-Extraktor. Eine Abänderung gegenüber der unter 11.1.1. beschriebenen Anordnung bestand darin, daß dem Glykol im Vorratskolben des Geräts kein Trockenmittel zugesetzt wurde, um unüberschaubare Nebenreaktionen wie Äther-, Äthylenoxid- oder Aldehydbildung (s.o.) weitgehend zu vermeiden. Statt dessen wurde während der Reaktion ein langsamer Strom ($\sim 10 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$) reinen, trockenen Stickstoffs über das siedende Glykol geleitet, um das gebildete Wasser durch den Rückflußkühler in das aufgesetzte P_4O_{10} -Trockenrohr zu transportieren. Dieses Verfahren hatte zugleich den Vorteil, daß mögliche Reaktionen des

hocherhitzten Glykols mit Luftsauerstoff unterbunden wurden. Die Füllung des Trockenrohres wurde zweimal täglich erneuert.

Nach der beschriebenen Methode wurden je eine Probe von bei 180°C entgastem Ae st 65 und Ae st 59 6 Tage mit Äthylenglykol behandelt, anschließend zur Entfernung physikalisch adsorbierten Glykols 72 Stunden mit wasserfreiem Dioxan extrahiert und 24 Stunden bei 180°C entgast.

An den Produkten wurden je drei Kohlenstoffbestimmungen nach Abschnitt 13, S. 155, vorgenommen.

Es wurde ein Infrarotspektrum in CCl_4 -Suspension nach 8.2.1., S. 42, aufgenommen.

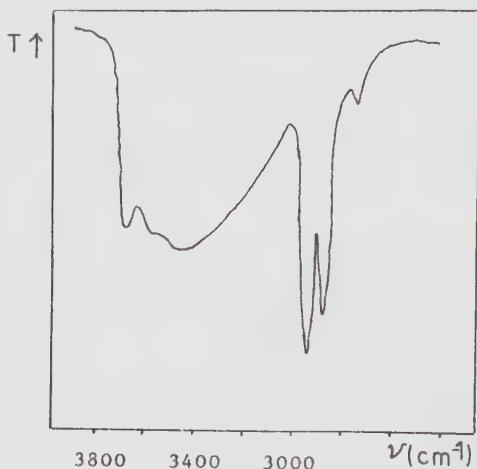


Abb. 10

Infrarotspektrum von mit Äthylenglykol umgesetztem Aerosil

11.2.2. Ergebnisse

Die mit Äthylenglykol umgesetzten Proben unterschieden sich äußerlich nicht von unbehandelten Aerosilen. Sie waren erwartungsgemäß hydrophil und ließen sich durch kurzes Umrühren gleichmäßig in Wasser dispergieren. Nach Schütteln mit H_2O /Benzol sammelte sich der Feststoff in der wäßrigen Phase.

In der Tabelle 11 sind die Kohlenstoff- und akt.H-Gehalte der Proben und die daraus errechneten Mengen an chemisorbiertem Äthylenglykol zusammengestellt.

Tabelle 11: Umsetzung von Aerosil mit Äthylenglykol

Tabelle 11: Umsetzung von Aerosil mit Äthylenglykol

Substanz	C-Gehalt (%)	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}$ -Gehalt ²⁾ (mVal/100g)	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}$ -Gehalt ³⁾ (mVal/100g)	akt.-H-Gehalt ²⁾ (mVal/100g)	akt.-H-Gehalt ³⁾ (mVal/100g)
Ae st 65 ¹⁾	2,97	123,8	131,0	149,0	157,7
Ae st 59 ¹⁾	2,62	109,2	114,8	128,1	134,3

1) bei 180°C entgast

2) bezogen auf das belegte Aerosil

3) bezogen auf das unbelegte, entgaste Aerosil

11.2.3. Zusammenfassung und Diskussion

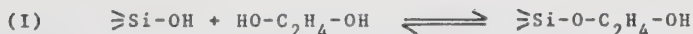
Proben von bei 180°C entgastem Ae st 65 und Ae st 59 wurden je 6 Tage mit siedendem Äthylenglykol im Soxhlet-Extraktor behandelt, durch Extraktion mit Dioxan von physikalisch adsorbiertem Glykol befreit und 24 Stunden bei 180°C entgast.

Die so erhaltenen Produkte wiesen folgende Gehalte an chemisorbiertem Glykol und aktivem Wasserstoff, jeweils bezogen auf die reine Kieselsäure, auf:

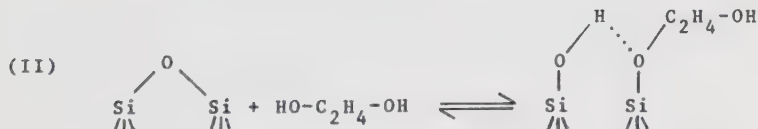
Aerosil st 65: 131,0 mMol Glykol/100 g Aerosil und
 157,7 mVal akt.H/100 g Aerosil

Aerosil st 59: 114,8 mMol Glykol/100 g Aerosil und
 134,3 mVal akt.H/100 g Aerosil

Aus diesen Daten ist zu entnehmen, daß hier, wie bei der Umsetzung der Aerosile mit Methanol (11.1.), neben der Veresterungsreaktion



eine Aufspaltung von Siloxanbrücken nach



stattgefunden hat.

Am Ae st 65 nahm der Gehalt an aktivem Wasserstoff durch die Glykolbehandlung von ~100 (siehe 7.1.2., S. 30) auf ~158 mVal/100 g zu. Daraus ist zu entnehmen, daß mindestens (s.u.) 29 mVal Siloxanbrücken pro 100 g Kieselsäure durch die Glykolbehandlung aufgebrochen wurden.

Am Ae st 59 stieg der akt. H-Gehalt von ~ 114 (siehe 7.1.2. S. 30) auf ~ 134 mVal/100 g, demnach wurden mindestens (s.u.) 10 mVal Siloxanbrücken pro 100 g Aerosil gespalten.

Aus zwei Gründen kann die tatsächliche Anzahl der durch Reaktion mit Glykol geöffneten Siloxanbrücken größer sein, als oben angegeben wurde:

Die Umsetzung oberflächenständiger OH-Gruppen mit Methylmagnesiumjodid bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs kann durch benachbarte Gruppen sterisch blockiert werden. Mit zunehmender Größe der an die Oberfläche durch Chemisorption gebundenen Substituenten steigt die Zahl der nicht erfaßten OH-Gruppen. Während die dadurch bewirkten Verfälschungen der Ergebnisse bei methoxyliertem Aerosil wegen der geringen Größe der CH_3 -Gruppen sehr wahrscheinlich vernachlässigt werden können (97), ist im vorliegenden Fall durchaus damit zu rechnen, daß nur ein Teil der von chemisorbierten Glykolresten umgebenen Silanolgruppen mit dem Grignard-Reagenz zur Reaktion gelangte.

Weiterhin erscheint es möglich - wenn auch in Anbetracht des während der Umsetzung vorliegenden hohen Glykolüberschusses nicht sehr wahrscheinlich-, daß neben den Reaktionen (I) und (II) auch bifunktionelle Verknüpfungen von Glykolemolekeln mit Silanolgruppen nach



unter Verringerung des Gehaltes an aktivem Wasserstoff stattfinden.

Somit stellen die aus den Zunahmen des akt.H-Gehaltes errechneten Mengen der durch Reaktion mit Glykol geöffneten Siloxangruppen nur untere Grenzwerte dar.

Für die Flächendichten aller auf den Aerosilen gebundenen Gruppen ergeben sich aus den oben aufgeführten Daten und den spezifischen Oberflächen der Kieselsäuren folgende Werte:

$$\underline{\text{Ae st 65: } F^{1)} \quad 4,3 \text{ Gruppen/100 } \text{\AA}^2}$$

$$\underline{\text{Ae st 59: } F^{1)} \quad 5,9 \text{ Gruppen/100 } \text{\AA}^2.}$$

Die Flächendichten der Glykolreste betragen für

$$\underline{\text{Ae st 65: } F^{2)} = 3,6 \text{ Gruppen/100 } \text{\AA}^2}$$

$$\underline{\text{Ae st 59: } F^{2)} = 5,0 \text{ Gruppen/100 } \text{\AA}^2.}$$

Demnach wurden bei der Umsetzung mit Äthylenglykol - wohl aus sterischen Gründen - zwar nicht mehr organische Reste an die Oberfläche gebunden als bei Veresterung mit Methanol, aber die Zahl der durch Reaktion (II) aufgetrennten Siloxanbrücken lag infolge der um $\sim 130^\circ\text{C}$ gesteigerten Reaktionstemperatur deutlich höher (vergl. 11.1.3., S. 140).

11.3. Umsetzung von Aerosil mit Cyclohexanol

Die Umsetzung mit Cyclohexanol wurde durchgeführt, um Vergleichssubstanzen für die bei der Reaktion mit Cyclohexen (Abschnitt 12) gewonnenen Produkte für die IR-Spektroskopie und die Kohlenstoffbestimmung zu erhalten.

11.3.1. Durchführung

Nach der unter 11.1.1. beschriebenen Methode wurden

-
- 1) Flächendichte der $\text{Si-OC}_2\text{H}_4\text{OH-} + \text{SiOH-Gruppen}$
 - 2) Flächendichte der $\text{SiOC}_2\text{H}_4\text{OH-Gruppen}$

je eine Probe von bei 180°C entgastem Ae st 59 und Ae st 65 im Soxhlet-Extraktor mit Cyclohexanol behandelt. Zur Entfernung des gebildeten Wassers war dem Alkohol im Vorratskolben des Gerätes etwas CaH_2 zugesetzt.

Nach sechstägiger Behandlung mit Cyclohexanol wurden die Proben zur Entfernung physikalisch adsorbierten Alkohols 72 Stunden mit wasserfreiem Dioxan über Calciumhydrid extrahiert und 24 Stunden bei 180°C entgast.

An den so erhaltenen Substanzen wurden nach dem im Abschnitt 13 beschriebenen Verfahren je drei Bestimmungen des Kohlenstoffgehaltes vorgenommen. Daneben wurden Versuche zur Bestimmung des akt. H-Gehaltes durchgeführt und ein Infrarotspektrum in CCl_4 -Suspension aufgenommen. Das Spektrum ist in Abb. 11 wiedergegeben.

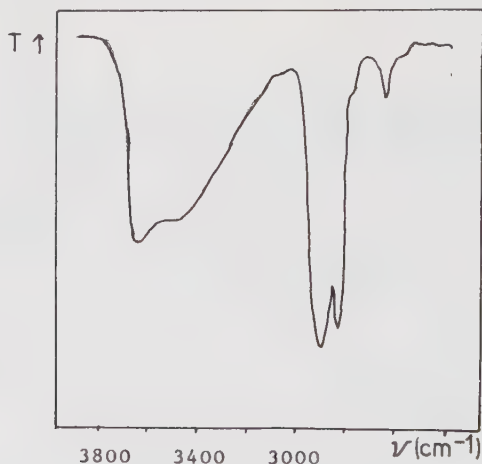


Abb. 11

Infrarotspektrum von mit Cyclohexanol umgesetztem Aerosil

11.3.2. Ergebnisse , Diskussion

Die durch Umsetzung mit Cyclohexanol modifizierten Aerosile waren stark hydrophob. Beim Schütteln mit Benzol/Wasser sammelten sie sich vollständig in der benzolischen Phase.

Die Einwirkung von destilliertem Wasser oder einer 0,5 N NaHCO_3 -Lösung rief binnen zwei Wochen keine merklichen Veränderungen hervor; die Materialien waren nach wie vor völlig hydrophob. Beim Schütteln mit einer 1 N NaOH-Lösung ging der hydrophobe Charakter der Proben in wenigen Minuten verloren, und das Aerosil löste sich langsam auf.

Daraus geht hervor, daß die gebundenen Cyclohexylgruppen die Si-O-C-Bindungen vollständig vor dem Zutritt von Wasser oder OH^- -Ionen abschirmen, daß aber ungeschützte Siloxanbrücken an der Oberfläche vorliegen, deren Aufspaltung bei höheren pH-Werten die Auflösung des Festkörpers einleitet.

Die Ergebnisse der Kohlenstoffbestimmungen und die daraus errechneten Gehalten an chemisorbiertem Cyclohexanol sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Umsetzung von Aerosil mit Cyclohexanol

Substanz	C-Gehalt (%)	$C_6H_{11}O$ -Gehalt ²⁾ (mMol/100g)	C_6H_{11} -Gehalt ³⁾ (mMol/100g)	Flächendichte ⁴⁾ (Gruppen/100 Å ²)
Ae st 65 ¹⁾	6,09	84,6	90,5	2,45
Ae st 59 ¹⁾	4,13	57,4	60,1	2,62

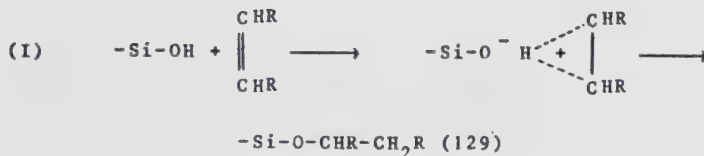
- 1) bei 180°C entgast
- 2) bezogen auf das belegte Aerosil
- 3) bezogen auf das unbelegte, entgaste Aerosil
- 4) Flächendichte der Cyclohexoxylgruppen

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff lieferte sehr kleine, nicht reproduzierbare Werte. Demnach werden die Silanolgruppen der Oberfläche durch benachbarte Cyclohexylreste praktisch vollständig gegen den Zutritt von Methylmagnesiumjodid abgeschirmt.

Die Cyclohexoxyl-Flächendichten der modifizierten Aerosile stimmten mit 2,45 (Ae st 65) und 2,62 (Ae st 59) Gruppen pro 100 Å² annähernd überein, obwohl die Ausgangssubstanzen sehr verschiedene OH-Flächendichten (siehe Abschnitt 7.3.) aufweisen.

Aus den Abmessungen der Cyclohexanmolekel (Ringdurchmesser 6,8 Å, Höhe 4,8 Å (182)) folgt, daß die rechnerisch maximale Flächendichte bei dichtester Packung 3,06/100 Å² beträgt. Da die praktisch erzielbaren Flächendichten stets unter den theoretisch möglichen liegen, dürften die hier erzielten Werte einer vollständigen Belegung der Oberflächen mit Cyclohexoxylgruppen entsprechen.

In den folgend beschriebenen Versuchen sollte geprüft werden, ob die Brönsted-Acidität der Silanolgruppen auf Aerosiloberflächen ausreicht, um eine elektrophile Addition an die Doppelbindung von besonders reaktionsfreudigen Alkenen nach dem Schema



zu ermöglichen.

Als ungesättigter Kohlenwasserstoff wurde Cyclohexen verwendet, das die Vorteile eines relativ hohen Siedepunktes (Kp: 82,7°C) und guter Reaktivität der Doppelbindung (129, 130) vereinigt.

12.1.

Durchführung

Cyclohexen wurde zur Trocknung und Reinigung zweimal bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert, wobei das enthaltene Wasser als bei 71°C siedendes Azeotrop (10 Gew. % H₂O) im Vorlauf abgetrennt wurde (130).

Je eine Probe von entgastem Ae st 59 und Ae st 65 wurden mit dem reinen Cyclohexen 6 Tage im Soxhlet-Extraktor behandelt. Um mögliche Reaktionen des Kohlenwasserstoffs mit Luftsauerstoff (130) zu vermeiden, wurde ein langsamer Strom trockenen, reinen

Stickstoffs durch die Apparatur geleitet.

Die so behandelten Aerosile wurden 24 Stunden bei 180°C entgast und ihre Gehalte an Kohlenstoff und aktivem Wasserstoff bestimmt.

12.2. Ergebnisse

Die C-Gehalte der mit Cyclohexen behandelten Aerosile lagen unter 0,003%; ihre Gehalte an aktivem Wasserstoff stimmten im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen der entgasten Ausgangsmaterialien überein.

Das Infrarotspektrum einer Probe zeigte keine C-H-Banden und war mit den unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektren unbehandelten Aerosils identisch.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Silanolgruppen auf Kieselsäureoberflächen - zumindest unter milden Reaktionsbedingungen - nicht zur elektrophilen Addition an die Doppelbindung des Cyclohexens befähigt sind. Der sehr geringe Kohlenstoffgehalt des Probenmaterials ist zweifellos auf organische Verunreinigungen, z.B. während der Entgasung aufgedampftes Schliffett, zurückzuführen.

In Anbetracht der relativ hohen Reaktivität des Cyclohexens kann geschlossen werden, daß wahrscheinlich auch alle anderen Alkene unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Silanolgruppen reagieren würden.

Die Passivität der Aerosile gegenüber Cyclohexen steht im Gegensatz zu dem Verhalten von TiO_2 und Fe_2O_3 , die unter gleichen Reaktionsbedingungen erhebliche Mengen des Alkens chemisorbieren (131,132).

13. Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes modifizierter Aerosile

Das Arbeitsprinzip der hier verwendeten, besonders für die Bestimmung kleiner C-Gehalte in Stählen, Ferrolegierungen o.ä. entwickelten Analysators sei kurz erläutert:

Das eingewogene Probenmaterial wird im Sauerstoffstrom auf $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ erhitzt und der (hier an der Oberfläche der Kieselsäure gebundene) Kohlenstoff zu CO_2 verbrannt. Das Verbrennungsgas wird zur Entfernung störender Bestandteile, wie z.B. SO_2 , über dem jeweiligen Zweck angepaßte Absorptionsmittel geleitet und gelangt dann in eine Titrierzelle, die mit einer basischen Bariumperchloratlösung gefüllt ist. Durch die Absorption des CO_2 verschiebt sich der pH-Wert dieser Lösung nach der sauren Seite. Das Gerät registriert die eingetretene pH-Änderung über eine Ag/AgCl-Glaselektroden-Meßkette und kompensiert sie durch die elektrolytische Erzeugung von OH^- -Ionen vollständig. Die zur Wiederherstellung des ursprünglichen pH-Wertes verbrauchte elektrische Ladungsmenge ist der Menge des absorbierten CO_2 und damit dem Kohlenstoffgehalt der Probe streng proportional; sie ist die eigentliche Meßgröße des Analysators.

Das Gerät arbeitet vollautomatisch und zeigt auf einem Zählwerk den Kohlenstoffgehalt des Probenmaterials in Prozent, bezogen auf eine Einwaage von 0,5000 g, an. Zur Ermittlung des tatsächlichen C-Gehaltes ist nur noch die Umrechnung auf die jeweilige Einwaagemenge erforderlich.

Die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung mit diesem Gerät ist weit größer als bei der herkömmlichen Verbrennungsanalyse; sie wird vom Hersteller¹⁾ mit besser als $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ g Kohlenstoff angegeben.

1) R. Schoeps Laborbedarf und Apparatebau,
Duisburg-Beek

Die im Kapitel 10.7. beschriebene quantitative Chlorierung der Silanolgruppen stellt eine wichtige Vorstufe zur Darstellung organisch modifizierter Kieselsäuren mit Si-C-verknüpften Oberflächengruppen dar (96). Allerdings muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß in der industriellen Praxis meist die direkte Umsetzung von Alkyl- oder Arylchlorsilanen mit den OH-Gruppen des Festkörpers (siehe Abschnitt 9) zur Gewinnung Si-C-modifizierter Kieselsäuren herangezogen wird, weil die relativ geringen Kosten dieser Methode meist die Nachteile ihrer begrenzten Variabilität und des nicht quantitativen Verlaufs aufwiegen.

Zur Substitution des Chlors auf SiO₂-Oberflächen durch organische Reste werden meist lithiumorganische Verbindungen eingesetzt (28,96). Die zur Gewinnung von Alkyl- oder Arylsilanen aus Siliziumhalogeniden oder Kieselsäureestern häufig verwendeten Grignard-Verbindungen (97) sind für die Oberflächenreaktionen nicht geeignet, weil sie hier mit den SiCl-Gruppen, soweit bekannt, nicht reagieren (28). Die wesentlich größere Reaktionsfähigkeit der Lithiumverbindungen ist auch bei Umsetzung mit monomeren Siliziumhalogeniden zu beobachten und äußert sich u.a. darin, daß die Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von sterischen Faktoren wie Anzahl und Größe der bereits eingeführten oder einzuführenden Organosubstituenten bei der Verwendung von Grignard-Verbindungen viel stärker ausgeprägt ist (97,98).

Eine direkte Umsetzung organischer Verbindungen mit Si-Cl-Gruppen unter Ablauf von Additions-, z.B.



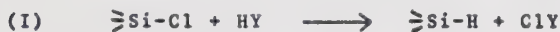
oder Substitutionsreaktionen wie



gelingt im allgemeinen nicht oder nur unter Anwendung äußerst scharfer Reaktionsbedingungen (97,99,100). Wesentlich reaktionsfreudiger als die Si-Cl- ist die Si-H-Gruppe, die schon unter relativ milden Bedingungen Additionsreaktionen mit Alkenen und Alkinen und Substitutionsreaktionen mit Alkyl- und Arylhalogeniden, Aromaten u.a. eingeht (101-106).

Daraus folgt, daß eine beträchtliche Erweiterung der präparativen Möglichkeiten zur Darstellung modifizierter Kieselsäuren erzielt werden kann, wenn es gelingt, das nach der Thionylchloridbehandlung (siehe Abschnitt 10.7.) an die Oberfläche gebundene Chlor durch Wasserstoff zu substituieren und dadurch die Verwendung von Lithiumverbindungen zur Einführung organischer Substituenten zu umgehen.

Für die Substitutionsreaktion nach dem allgemeinen Schema



bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

a. Als hydrogenierendes Reagenz kann eine H-Verbindung dienen, in der die Wasserstoffatome (oder -ionen) genügend stark negativiert sind, um eine nucleophile Substitution des Chlors am Si-Atom auszulösen. Verbindungen dieser Art sind Metall- und Halbmetallhydride.

Die Zahl der tatsächlich zur Wahl stehenden Substanzen wird dabei durch eine Bedingung stark eingeschränkt: Das Hydrid soll die Substitution nach (I) bewirken, ohne den Festkörper selbst anzugreifen. Aus dieser Bedingung folgt, daß die sonst für ähnliche Reaktionen gebräuchlichen Alkalihydride und Lithiumaluminiumhydrid hier nicht geeignet sind. Zwar lassen sich Siliziumhalogenide mit diesen Verbindungen

leicht in die entsprechenden Silane überführen (112,94), aber eigene Versuche zeigten, daß eine ätherische Suspension von LiAlH_4 in langsamer Reaktion, wahrscheinlich nach



auflöst. Für die noch stärker basischen Alkalihydride mußte das gleiche Verhalten erwartet werden (94), und es wurden keine weiteren Versuche in dieser Richtung unternommen.

Bei der Übersicht über die physikalischen und chemischen Eigenschaften aller möglicherweise in Frage kommenden Hydride erschienen die Silane und Borane noch am ehesten geeignet, eine Substitution des Chlors auf mit SOCl_2 behandeltem Aerosil durch Wasserstoff zu ermöglichen.

Überschlagsmäßige Berechnungen der freien Reaktionsenthalpie nach (113) und (115) zeigten schließlich, daß die Reaktion von Boranen mit Si-Cl-Gruppen, z.B. nach



ein positives ΔG besitzt und daher nicht ablaufen wird¹⁾.

1) Anmerkung:

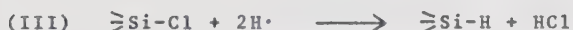
Eine exakte Berechnung der freien molaren Reaktionsenthalpie war nicht möglich, weil Bildungsenthalpie und Entropie der an die Oberfläche gebundenen Gruppen nicht genau bekannt sind. Daher wurden zur Abschätzung von ΔG jeweils die Daten der analogen molekularen Verbindungen ($0,25 G_{\text{SiCl}_4}$ für $G_{\text{>Si-Cl}}$, $0,25 G_{\text{SiH}_4}$ für $G_{\text{>Si-H}}$; der vor allem auf der geringeren Entropie der Oberflächengruppen beruhende Fehler sollte in beiden Fällen annähernd gleich groß sein) herangezogen. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die durch diese Vereinfachung eingebrachten Fehler sich annähernd kompensieren, weil sie beide Seiten der betrachteten Reaktionsgleichung in ähnlichem Ausmaß betreffen.

Somit verblieben von allen in Betracht gezogenen Verbindungen letztlich nur die Silane als mögliche Reaktionspartner H-Y (Gleichung (I)) zur Hydrogenierung der oberflächenständigen Si-Cl-Gruppen.

b. Die zweite Möglichkeit zur Durchführung der Reaktion (I) besteht in der Anwendung von elementarem Wasserstoff als hydrierendes Agens. Die näherungsweise Berechnung der freien Reaktionsenthalpie für



nach (113) und (115) zeigt, daß bei Einsatz von molekularem Wasserstoff die Reaktion wegen des stark positiven ΔG ($\sim +15 \text{ kcal Mol}^{-1}$ bei 300°K ; siehe Anmerkung 1), S.158) nicht ablaufen kann, während die Umsetzung mit atomarem Wasserstoff nach



mit einem ΔG von $-80 \text{ kcal Mol}^{-1}$ (bei 300°K , siehe Anmerkung 1), S.158) glatt vonstatten gehen sollte.

Auf der Basis der oben geschilderten Überlegungen wurden Versuche zur Umsetzung von chloriertem Aerosil st 65 mit Monosilan und atomarem Wasserstoff durchgeführt.

14. Behandlung von chloriertem Aerosil mit Monosilan

Setzt man Gemische von z.B. Tetramethoxysilan und Tetraäthoxysilan oder von SiCl_4 und einem Alkoxysilan o.ä. erhöhten Temperaturen aus, so finden Substituentenaustauschreaktionen statt, und es entstehen Gemische aller nach dem Schema



denkbaren Produkte. Im Temperaturbereich zwischen 120 und 150°C verlaufen diese Reaktionen recht langsam, und bei den oben genannten Beispielen dauert es mehrere Tage bis sich das Gleichgewicht nach (IV) eingestellt hat (107).

Es sollte untersucht werden, ob analog zu den angeführten Austauschreaktionen eine Umsetzung der oberflächenständigen Si-Cl-Gruppen am chlorierten Aerosil nach



stattfindet und ob es möglicherweise gelingen kann, mit Hilfe dieser Reaktion das gebundene Chlor vollständig durch Wasserstoff zu substituieren.

14.1.1. Eigenschaften des Monosilans

Monosilan, SiH_4 , ist unter Normalbedingungen ein farbloses Gas von schwachem, charakteristischem Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei $-111,2^\circ C$, der Schmelzpunkt bei $-185^\circ C$ (108). Gegen Sauerstoff ist es außerordentlich empfindlich; an der Luft findet meist Selbstentzündung statt (109).

Während es in geschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar ist und bei $350^\circ C$ mit kaum meßbarer Geschwindigkeit pyrolysiert wird, zerfällt das Monosilan bei Temperaturen über $\sim 370^\circ C$ zunächst sehr langsam, mit steigender Temperatur zunehmend rasch in Silizium und Wasserstoff, wobei die Zersetzung durch das gebildete Si schwach autokatalysiert wird (109, 110, 111).

14.1.2. Durchführung

Das Silan stand als SiH_4/H_2 -Gemisch in einer Stahlflasche zur Verfügung. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurden einige Milliliter des SiH_4 in eine beidseitig durch Hähne verschließbare Falle einkondensiert. Die mit Silan befüllte Kühlfalle wurde über eine Schliffverbindung anstelle des Fingers F an die in Abb. 7, S. 64 dargestellte Apparatur angeschlossen und das ganze System unter ständiger Kühlung des SiH_4 mit fl. N_2 evakuiert.

In der geheizten Reaktionszone des Gerätes befand sich eine zwischen Glaswattepfropfen fixierte lockere Schüttung von chloriertem Ae st 65. Als Nachteil dieser Anordnung sollte sich in den folgenden Versuchen erweisen, daß die beheizte Reaktionszone mit der Aerosilfüllung von außen nicht eingesehen werden konnte.

Die Verfahrensweise entsprach im übrigen genau der bei der Gasphasenbehandlung von Aerosil mit Trischlorsilan (siehe Abschnitt 9.1.2., S. 64) verwendeten Methode.

Als Reaktionstemperaturen wurden bei verschiedenen Versuchen 250°C , 300°C , 350°C und 400°C gewählt, die Behandlungsdauer betrug jeweils ~8 Stunden, sofern nicht durch unvorhergesehene Zwischenfälle ein vorzeitiger Abbruch der Experimente erforderlich wurde (siehe Ergebnisse).

Die Si-H-Gehalte der Proben wurden nach 9.1.4. gasvolumetrisch bestimmt.

14.1.3. Ergebnisse

Die bei 250°C und 300°C mit SiH₄ behandelten Proben wiesen keine feststellbaren Gehalte an Si-H auf. Es hatte also bei diesen Temperaturen nach achtstündiger Behandlung mit Silan eine Umsetzung nach Gleichung (V) nicht stattgefunden.

Daher wurde im folgenden Versuch die Temperatur im Reaktionsraum auf 400°C gesteigert.

Nachdem zunächst keinerlei Besonderheiten zu beobachten waren und eine Überprüfung des Vakuums in der Reaktionsapparatur (siehe Abschnitt 9.1.2. , S. 64) nach einer Stunde keine Störungen anzeigte, wurde nach etwa 90 Minuten beiderseits des Rohrofens an der Innenwand des Reaktionsrohres ein zunächst dunkelbrauner, dann grauschwarz glänzender Belag sichtbar, dessen Flächenausdehnung und Schichtdicke mit großer Geschwindigkeit zunahm. Bevor wirksame Maßnahmen gegen das Fortschreiten der offensichtlich in Gang gekommenen Pyrolysereaktion



ergriffen werden konnten, öffnete der durch den gebildeten Wasserstoff erzeugte Überdruck eine Schliffverbindung der Apparatur und das SiH₄/H₂-Gemisch entzündete sich an der Luft unter lautem Knall und orangeroter Feuererscheinung.

Die Tatsache, daß Reaktion (VI) erst nach mindestens einer Stunde in Gang kam und dann mit rasch zunehmender Geschwindigkeit ablief, deckt sich mit Feststellungen von Hogness et al. (111), nach denen bei der Pyrolyse von Monosilan stets eine Induktionsperiode von temperaturabhängiger Dauer zu beobachten ist und der Zerfall durch gebildetes Si autokatalysiert wird.

In den letzten beiden Versuchen dieser Reihe wurde die Reaktionszone auf 350°C gehalten. Bei dieser Temperatur sollte nach den oben zitierten Angaben noch keine Pyrolyse des SiH₄ stattfinden.

Während das chlorierte Aerosil nach achtstündiger Behandlung keinen feststellbaren Si-H-Gehalt aufwies, setzte im letzten Versuch, bei dem die Reaktionsdauer unter identischen Bedingungen erheblich ausgedehnt werden sollte, nach etwa 2,5 Stunden wiederum eine rasch fortschreitende Pyrolyse des SiH₄ ein und führte, wie oben beschrieben, zu einer schwachen Explosion. Demnach hängt es u.a. von nicht kontrollierbaren Zufälligkeiten wie z.B. geringfügigen Verunreinigungen des Probenmaterials ab, ob und bei welcher Temperatur die thermische Zersetzung des Silans in Gang kommt.

14.1.4. Zusammenfassung

Chloriertes Aerosil st 65 wurde bei 150°C, 300°C, 350°C und 400°C mit SiH₄ in strömender Gasphase behandelt. Dabei sollte festgestellt werden, ob und unter welchen Bedingungen eine Umsetzung nach



stattfindet.

Es zeigte sich, daß die Reaktion bei Temperaturen bis 300°C nicht ablief, während bei 400°C die nach einer Induktionsperiode von 60-90 Minuten einsetzende Pyrolyse des Silans weitere Untersuchungen unmöglich machte.

Bei 350°C fand in einem Fall keine erkennbare Umsetzung statt; in einem zweiten Versuch unter äußerlich gleichen

Bedingungen setzte nach $\approx 2,5$ Stunden der thermische Zerfall des Silans ein.

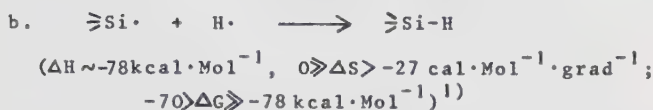
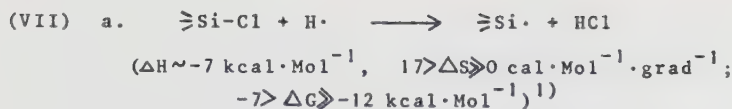
Demnach ist Monosilan zur Hydrogenierung oberflächenständiger Si-Cl-Gruppen nicht geeignet.

Da die höheren Silane noch weniger temperaturbeständig sind als das SiH_4 (109), kann auch ihre Eignung für diesen Zweck ausgeschlossen werden.

14.2. Behandlung von chloriertem Aerosil mit atomarem Wasserstoff

Wie in der Einführung zu diesem Kapitel erläutert wurde, kann eine Reaktion von molekularem Wasserstoff mit Si-Cl-Gruppen unter Bildung von Si-H und HCl aus thermodynamischen Gründen nicht stattfinden, während die Umsetzung mit atomarem Wasserstoff nach Gleichung (III), S.159 ohne weiteres ablaufen sollte. Die Gewinnung von niedermolekularen Silanen oder Halogensilanen aus Siliziumhalogeniden und H_2 ist allerdings nicht möglich, weil unter den zur Erzeugung atomaren Wasserstoffs erforderlichen Bedingungen, also bei sehr hohen Temperaturen oder in elektrischen Glimmentladungen, die (möglicherweise) primär gebildeten Silane in die Elemente zerfallen (109-111) oder hochpolymere Produkte der ungefähren Zusammensetzung $\text{SiH}_{1,5}$ (114) liefern.

Für die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf die Si-Cl-Gruppen an chloriertem Aerosil ist folgendes Reaktionsschema anzunehmen:



Dabei kann die im Reaktionsschritt b) freigesetzte Energie vom Festkörper aufgenommen und dadurch die Rekombination der beiden Radikale ermöglicht werden.

14.2.1. Durchführung

Zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff wurde das Verfahren von R.W. Wood (116) in modifizierter Form angewendet. Die Reaktionsapparatur ist in Abb. 12 schematisch dargestellt:

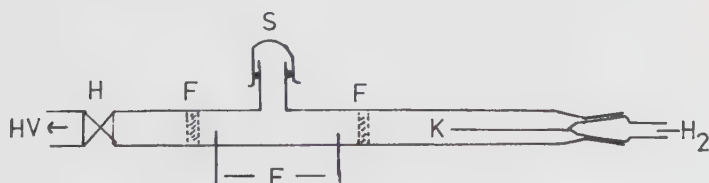


Abb. 12

Apparatur zur Behandlung von Aerosil mit Wasserstoff in einer elektrischen Glimmentladung

1) jeweils bei 298°K

- F = Glasfritten G 4
- E = Elektroden
- S = Einfüllstutzen
- K = Reduzierkapillare für einströmendes H_2
- H = Hahn zur HV-Anlage

Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einem an die Hochvakuumanlage angeschlossenen Glasrohr, in das zur gasdurchlässigen Abgrenzung des Reaktionsraumes zwei feinporige Glasfritten F im Abstand von 60 cm eingeschmolzen waren. In der Mitte zwischen beiden Fritten war ein seitlicher, durch eine Schliffkappe vakuumdicht verschließbarer Stutzen S zum Einfüllen des Probenmaterials angebracht. Zwei in die Rohrwand eingeschmolzene Wolframelektroden E dienten der Stromzufuhr zur Erzeugung einer elektrischen Glimmentladung im Reaktionsraum. Durch eine lange Glaskapillare K strömte trockener, reiner Wasserstoff aus einer Stahlflasche in die Apparatur ein und wurde am anderen Rohrende von der ständig laufenden Hochvakuumanlage wieder abgepumpt. Die Reduzierkapillare war so bemessen, daß sich im Reaktionsraum ein Gasdruck von 0,5 - 1 Torr einstellte.

Da keine Stromquelle zur Verfügung stand, die kontinuierlichen Gleichstrom der erforderlichen Spannung von >3000 Volt (116) liefern konnte, wurde ein provisorisches, von Herrn Priv. Doz. Dr. Hartl freundlicherweise zur Verfügung gestelltes Gerät für diesen Zweck verwendet. Das Schaltschema des Gerätes ist in Abb.13 dargestellt.

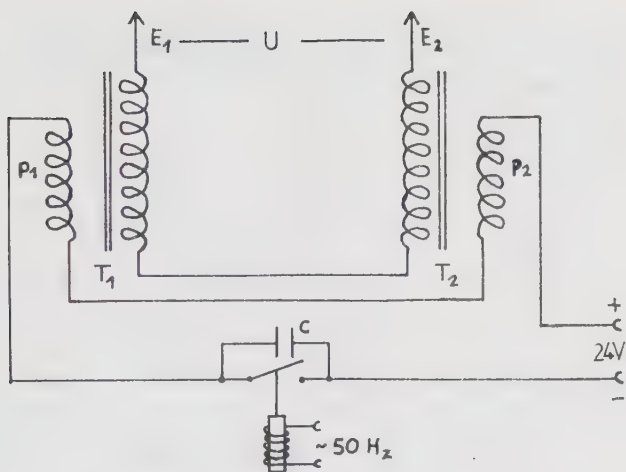


Abb. 13
Hochspannungsgenerator

- E_1, E_2 = Zuführung zu den Elektroden der Apparatur, Abb.
- P_1, P_2 = Primärspulen der Transformatoren 1 und 2
- S_1, S_2 = Sekundärspulen der Transformatoren 1 und 2
- Z = Unterbrecherkontakt, von 50-Hz-Wechselstrom gesteuert
- C = Löschkondensator zur Funkentstörung
- U = Spannung zwischen den Elektroden E_1 und E_2

Als Transformatoren T_1 und T_2 dienten zwei im Gegen-takt geschaltete Automobilzündspulen, die für eine Betriebsspannung im Primärkreis von 12 V ausgelegt waren. Der Primärstrom wurde von einem 24-V-Gleichstromgenerator geliefert.

Der zeitliche Verlauf der von dieser Apparatur gelieferten Spannung zwischen E_1 und E_2 ist in Abb.14 wiedergegeben (117).

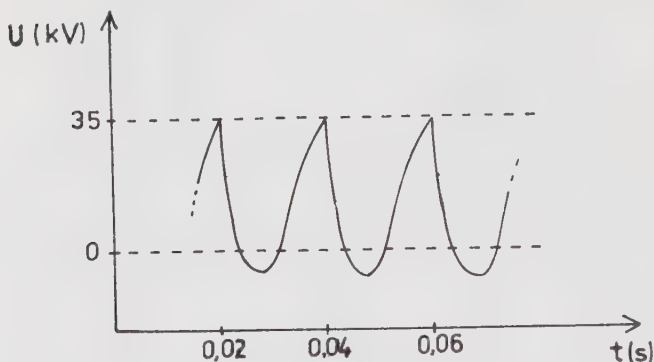


Abb. 14

Spannungsverlauf des Hochspannungsgenerators

Aus dem Diagramm wird deutlich, daß das Gerät eine stark asymmetrische Wechselspannung liefert, die in ihrer Charakteristik weitgehend einer pulsierenden Gleichspannung entspricht. Die Höhe der Spannungsspitzen nimmt mit wachsender Stromstärke I zwischen E_1 und E_2 ab, und die im Diagramm angegebene Maximalspannung von ~ 35 KV wird nur bei $I = 0$ erreicht.

Ein Vorversuch zeigte, daß es vorteilhaft war, das Reaktionsrohr vertikal anzuordnen und den Wasserstoff von unten einströmen zu lassen. Dabei bildete die Aerosilfüllung eine ständig bewegte Wirbelschicht, und es wurde sichergestellt, daß alle Festkörperpartikel den gleichen Reaktionsbedingungen unterlagen.

Alle Versuche wurden an partiell chloriertem Ae st 65

mit einem Chloridgehalt von 39 mVal/100 g und einem Silanolgruppengehalt von 62 mVal/100 g durchgeführt. Vollständig chloriertes Aerosil konnte nicht eingesetzt werden, weil zur Zeit dieser Versuchsreihe die in 10.7.2. beschriebene Methode zur quantitativen Chlorierung noch nicht bekannt war.

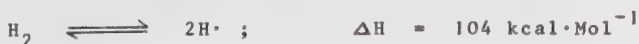
Die Menge des eingesetzten Aerosils betrug jeweils 4 - 6 g.

Es wurden vier Versuche durchgeführt, bei denen unter ansonsten identischen Bedingungen die Behandlungszeiten zwischen 2,25 Stunden und 8,5 Stunden lagen.

Die Reaktionsdauer konnte leider nicht erheblich ausgedehnt werden, weil der Unterbrecher Z (Abb.13, S.167) den mechanischen und elektrothermischen Beanspruchungen nicht völlig gewachsen war und in relativ kurzen Zeitabständen gewartet und nachjustiert werden mußte.

Während des Betriebes lag die elektrische Leistungsaufnahme der Anlage bei 4,5 - 4,9 VA.

Veranschlagt man zur Durchführung einer abschätzenden Kalkulation, daß ein Drittel der aufgenommenen Leistung, also $\sim 1,5$ VA, zur Bildung von atomarem Wasserstoff nach



führt und die restlichen zwei Drittel als Licht und Wärme verloren gehen (in einer optimal ausgelegten Anlage beträgt die Ausbeute 95% der Theorie (116)), so ergibt sich aus der Umrechnung

$$1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ} = 4,184 \text{ k V}\cdot\text{A}\cdot\text{s},$$

daß im Reaktionsraum der Anlage $\sim 3,5 \cdot 10^{-6}$ Mol H_2 pro Sekunde

zu atomarem Wasserstoff zerlegt werden. Selbstverständlich kann diese Zahl nur eine Abschätzung der Größenordnung darstellen, weil der tatsächliche Wirkungsgrad des Geräts unbekannt ist.

Die Halbwertszeit von atomarem Wasserstoff bei $p = 1$ Torr in einem leeren, 2 cm weiten Glasrohr liegt bei 0,3 - 0,5 Sekunden (116). Zwar dürfte dieser Wert bei Anwesenheit eines oberflächenreichen Festkörpers weit niedriger liegen, aber dennoch sollte der innige Kontakt zwischen Aerosil und dem gebildeten $H\cdot$ im Wirbelbett eine brauchbare Reaktionsausbeute ermöglichen.

Die behandelten Proben wurden zur Entfernung von adsorbiertem HCl jeweils über Nacht bei $180^{\circ}C$ entgast und die Gehalte an $Si-Cl$ und $Si-H$ nach 9.1.3. und 9.1.4. bestimmt.

14.2.2. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Umsetzung von chloriertem Aerosil mit H₂ in einer Glimmentladung

Substanz	t ¹⁾ (min)	ΔCl ²⁾ (mVal/100g)	Si-H-Gehalt (mVal/100g)
Ae st 65 chloriert	135	n.b.	~3
Ae st 65 chloriert	220	n.b.	5,2
Ae st 65 chloriert	390	9,4	8,9
Ae st 65 chloriert	510	14,2	12,6

1) Behandlungsdauer

2) Differenz des Chloridgehaltes vor und nach der Umsetzung

14.2.3. Zusammenfassung

Partiell chloriertes Ae st 65 mit einem Chloridgehalt von 39 mVal/100 g wurde in einer strömenden Wasserstoffatmosphäre bei $p = 0,5-1$ Torr einer pulsierenden Gleichstromentladung von einigen Kilovolt Spannung ausgesetzt.

Dabei fand in langsamer Reaktion eine Substitution von oberflächenständigem Chlor durch Wasserstoff entsprechend der Gleichung



statt.

Nach einer Reaktionsdauer von 510 Minuten waren 12,6 mVal Chlorid / 100 g Aerosil (= 32,3% der ursprünglichen Menge) durch Wasserstoff ersetzt.

Eine Abschätzung, der elektrische Leistungsaufnahme und angenommener Wirkungsgrad des Gerätes, die Dissoziationsenergie des molaren Wasserstoffs, der Si-H-Gehalt des Produktes und die Menge des eingesetzten Aerosils zu Grunde gelegt sind, zeigt, daß wahrscheinlich weniger als 0,6% der gebildeten H-Radikale an der Substitutionsreaktion teilgenommen haben.

Die Abnahme des Chloridgehaltes durch die Umsetzung war etwas größer als die Menge der gebildeten Si-H-Gruppen; es hatten demnach in geringem Umfang Nebenreaktionen stattgefunden, über deren Art hier keine Aussagen gemacht werden können.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Darstellung von Si-H-modifizierten Kieselsäuren aus chlorierten Produkten durch Reaktion mit atomarem Wasserstoff möglich ist.

Es darf angenommen werden, daß mit einem Hochspannungsgenerator genügender Leistung eine weitgehende oder vollständige Substitution der oberflächenständigen Chloratome durch Wasserstoff in praktisch vertretbaren Reaktionszeiten erzielt werden kann.

Die drei untersuchten Aerosile wurden durch Messung der spezifischen Oberfläche nach BET, Bestimmungen der Gehalte an aktivem Wasserstoff nach Zerewitinoff in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur und den daraus berechneten Flächendichten der oberflächenständigen Silanolgruppen charakterisiert (Kapital 6 und 7).

Aus den Ergebnissen der thermischen Dehydratation und Dehydroxylierung und den Infrarotspektren von Suspensionen in CCl_4 wurde geschlossen, daß physikalisch adsorbiertes Wasser bei Raumtemperatur im Hochvakuum vollständig desorbiert wird und daß oberhalb von 140°C die mit steigender Temperatur fortschreitende Kondensation benachbarter Silanolgruppen einsetzt (Kapitel 7 und 8).

Versuche, nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren die Menge der isolierten Silanolgruppen aus den IR-Spektren von Suspensionen in CCl_4 zu bestimmen, erbrachten wegen Unzulänglichkeiten der Methode unbefriedigende Ergebnisse (Kapitel 8).

Bestimmungen der Si-H-Gehalte durch gasvolumetrische Messung des bei Einwirkung von NaOH-Lösung entwickelten Wasserstoffes und der Si-Cl-Gehalte durch argentometrische Titration nach Umsetzung der Aerosile mit Trichlorsilan lieferten Aussagen über die Verteilung der Silanolgruppen auf vicinale und geminale Paare und auf isolierte Positionen. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit einem von J.B. Peri entwickeltem Modell der Oberflächenstruktur amorpher Kieselsäuren (Kapitel 9).

Zur Chlorsubstitution der Hydroxylgruppen wurden die Aerosile mit SCl_2 , S_2Cl_2 , COCl_2 , CCl_4 und reinem Thionylchlorid behandelt. In allen Fällen wurde nur ein Teil der OH-

Gruppen durch Chlor ersetzt, wobei SOCl_2 die höchste Reaktivität aufwies. Die Summe der Gehalte an Si-Cl und Si-OH war jeweils gleich dem ursprünglichen Silanolgehalt der Kieselsäuren (Kapitel 10.1. - 10.5.)

Die Umsetzung mit Thionylchlorid in benzolischer Lösung führte zum Ersatz aller Hydroxylgruppen durch Chlor. Daraus wurde geschlossen, daß Wasserstoffbrücken der Silanolgruppen zu Nachbargruppen oder adsorbiertem HCl deren Passivität gegen reines SOCl_2 und andere Chlorierungsmittel bewirken (Kapitel 10.7.).

Versuche zur Substitution der Silanolgruppen durch Fluor mit reinem Fluorwasserstoff, HF in Diäthyläther und in Pyridin und NH_4F in Dimethylanilin und Tributylamin ergaben, daß die Aggressivität von Fluorwasserstoff gegen SiO_2 mit steigender Basizität des Lösungsmittels abnimmt, daß aber die Reaktion in keinem Fall auf die Umsetzung der Silanolgruppen beschränkt bleibt. Es fand während der Reaktionen immer eine Gewichtsabnahme des Probenmaterials statt, die bei Anwendung von HF in Pyridin am geringsten war. Die Fluoridgehalte der Produkte entsprachen der vollständigen Oberflächenbedeckung mit einer monoatomaren Fluorschicht (Kapitel 10.8.).

Aus Umsetzungen mit SF_4 wurde geschlossen, daß diese Substanz bei sofortiger Entfernung des gebildeten HF von der Oberfläche den Festkörper nicht angreift und nur unter Substitution der Silanolgruppen durch Fluor reagiert (Kapitel 10.8.)

Bei Umsetzungen mit Methanol und Glykol wurden Flächendichten erzielt, die über den OH-Flächendichten der Ausgangssubstanzen lagen. Die Alkohole bewirkten demnach eine Aufspaltung gespannter Siloxanbrücken an den Oberflächen (Kapitel 11.).

Die Veresterung mit Cyclohexanol führte zur vollständigen Bedeckung der Oberflächen durch Cyclohexoxylgruppen (Kapitel 11).

Die Addition von Cyclohexen an Silanolgruppen durch Behandlung der Aerosile im Soxhlet-Extraktor gelang nicht. Daraus wird geschlossen, daß die Acidität der Silanolgruppen zur Addition an olefinische Doppelbindungen unter milden Reaktionsbedingungen zu gering ist (Kapitel 12).

Die Bestimmung der Methoxylgehalte nach Umsetzung mit Methanol erfolgte nach Zeisel; die Kohlenstoffgehalte der modifizierten Kieselsäuren wurden durch vollautomatische Titration der bei 1000°C im O_2 -Strom entwickelten CO_2 -Mengen bestimmt (Kapitel 11.1. und 13).

Die Substitution des nach Reaktion mit Thionylchlorid gebundenen Chlors durch Wasserstoff unter Verwendung von Monosilan gelang nicht. Während bei tieferen Temperaturen keine Reaktion statt fand, setzte oberhalb von 350°C der rasche Zerfall von SiH_4 in die Elemente ein (Kapitel 14.1.).

Eine teilweise Hydrogenierung der SiCl -Gruppen fand bei Einwirkung von Wasserstoff in einer elektrischen Glimentladung statt. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei Einsatz einer leistungsfähigeren Hochspannungsquelle die vollständige Substitution des gebundenen Chlors durch Wasserstoff gelingen sollte (Kapitel 14.2.).

Literatur:

- (1) A.F. Wells, Structural Inorg.Chem., 3rd ed., 786, Oxford Univ.Press (1962)
- (2) Gmelins Handbuch d.anorgan.Chemie, B15B (Si), 304 (1959)
- (3) U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Angew.Chemie 47, 539 (1934)
- (4) P.C. Garman, Trans.Faraday Soc. 36, 964 (1940)
- (5) A.J. Moulson und J.P. Roberts, Nature 182, 200 (1958)
- (6) G.O. Brunner und H. Wondratschek, Z.Elektrochemie 65, 735 (1961)
- (7) H. Schäfer und K. Etzel, Z.Anorg.Allg.Chemie 301, 137 (1959)
- (8) J.J. Fripiat und J. Uytterhoeven, J.Phys.Chem. 66, 800 (1962)
- (9) R.S. McDonald, J.Phys.Chem. 62, 1168 (1958)
- (10) M. Folman und D.J.C. Yates, Proc.Royal Soc. A246, 32 (1958); J.Phys.Chem. 63, 179 (1959)
- (11) H.A. Benesi und A.C. Jones, J.Phys.Chem. 63, 179 (1959)
- (12) L. Little und M.V. Mathieu, Actes Internat.Congr. Catalyse 2^e, 1, 771 (1961)
- (13) J.A. Hockey und B.A. Pethica, Trans.Faraday Soc. 57, 2247 (1961)
- (14) G.J. Young, J.Colloid Sci. 13, 67 (1958)
- (15) V.A. Nikitin, A.N. Sidorov und K.A. Weickersheim, Surface Sci. 2, 252 (1964)
- (16) M. Folman, Trans.Faraday Soc. 57, 2000 (1961)
- (17) F. Hambleton, J.A. Hockey und J.A. Taylor, Nature 208, 138 (1965)
- (18) N. Sheppard und D.J.C. Yates, Proc.Royal Soc. A238, 69 (1956)
- (19) T.H. Elmer, I.D. Chapman und M.E. Nordberg, J.Phys. Chem 67, 2219 (1963)
- (20) R.K. Iler, The Colloid Chem.of Silica and Silicates, Cornell Univ. Press Ithaca, N.Y. (1955)
- (21) W. Stöber, Kolloid Z. 145, 17 (1956)
- (22) J.H. de Boer und J.M. Vleeskens, Proc.Koninkl.Nederl. Akad.Wetenschap B.61, 2 (1958)
- (23) J.B. Peri, J.Phys.Chem. 72, 2926 (1968)
- (24) J.B. Peri, J.Phys.Chem. 70, 2937 (1966)

- (25) V.Ya. Davidov, A.V. Kiselev und L.T. Zhuralev,
Trans.Faraday Soc. 60, 801 (1966)
- (26) L.R. Snyder und J.W. Ward, J.Phys.Chem. 70, 3941
(1966)
- (27) G.F. Hüttig, Handbuch d.Katalyse, VI, 386 ff.,
Springer Verlag, Wien (1943)
- (28) M. Schneider, Dissertation, Univ. Heidelberg (1962)
- (29) H. Kunowski und U. Hofmann, Angew.Chemie 67, 189
(1955)
- (30) I. Shapiro, H.G. Weiss, J.Phys.Chem. 57, 219 (1953)
- (31) J. Bastick, Bull.Soc.Chim.France, 20, 437 (1953)
- (32) C. Naccache et al., Bull.Soc.Chim.France, p.404 (1959)
- (33) C. Naccache, B. Imelik, Comp.Rend.Acad.Sci. 250,
2019 (1960)
- (34) H. Wistuba, Dissertation, Univ. Heidelberg (1967)
- (35) R. Sappok, Dissertation, Univ. Heidelberg (1966)
- (36) Organikum, S.27, Verl.d.Wissensch., 5.Aufl., Berlin
(1965)
- (37) S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption Surface Area and
Porosity, Academy Press, New York (1967)
- (38) International Union of Pure and Applied Chemistry,
Surface Determination, Butterworth, London
(1970)
- (39) S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, J.Am.Chem.Soc.
60, 319 (1938)
- (40) F.A.Cotton, G. Wilkinson, Anorgan.Chemie, 2.Aufl.,
Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr. (1968)
- (41) W. Noll, Chemie und Technol.d.Silicone, Verl. Chemie,
Weinheim (1960)
- (42) H. Deuel und G. Huber, Helv.Chimica Acta, 34, 1687
(1951)
- (43) K. Janßen, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg (1970)
- (44) Gmelins Handbuch der anorgan.Chemie, 8.Aufl., 9B
(Schwefel), 1796 (1963)
- (45) R. Cherton, Bl.Soc.Roy.Sci., 11, 54 (1942), Liège
- (46) K. Heumann, P. Kochlin, Ber. 16, 1625 (1883)
- (47) H. Staudinger, W. Kreis, Helv.Chim.Acta 8, 71 (1925)
- (48) Gmelins Handbuch d.anorgan.Chemie, 8.Aufl., 9B (Schwefel),
1760 ff. (1963)
- (49) R. Flaig, H.D. Neuwinger, H.P. Boehm, Fortschr.Kolloide
u.Polymere 55, 7 (1971)
- (50) J.B. Peri, J.Phys.Chem. 69, 220 (1965)

- (51) H.P. Boehm, Discussions Faraday Soc. 52, 264 (1971)
- (52) M. Hermann, H.P. Boehm, Z.Anorg.Allg.Chem. 368, 73 (1969)
- (53) R. West, R.H. Baney, J.Am.Chem.Soc. 81, 6145 (1959)
- (54) K. Tanabe, Solid Acids and Bases, 53 (1970)
Academic Press, New York
- (55) E.P. Parry, J.Catal. 2, 371 (1963)
- (56) J.E. Mapes, R.R. Eischens, J.Phys.Chem. 58, 809 (1954)
- (57) W.A. Pliskin, R.R. Eischens, J.Phys.Chem. 59, 1156 (1955)
- (58) I.D. Chapman, M.L. Hair, J.Catal. 2, 145 (1963)
- (59) Houben-Weyl, Methoden d.organ.Chemie, 4.Aufl., Bd.8, 467 ff. (1962)
- (60) Organikum, S.178, Verl.d.Wissensch., 5.Aufl., Berlin (1965)
- (61) Houben-Weyl, Methoden d.organ.Chemie, 4.Aufl., Bd.5/3, 760 ff. (1962)
- (62) G.Brauer, Handbuch d.präp.anorg.Chemie, 2.Aufl., Bd.1, 336 (1960)
- (63) O. Ruff, H. Golla, Z.Anorg.Chem. 138, 33 (1924)
- (64) Houben-Weyl, Methoden d.organ.Chemie, 4.Aufl., Bd.5/3, 952 ff. (1962)
- (65) Gmelins Handbuch d.anorg.Chemie, 8.Aufl., Bd.14/C2 (Kohlenstoff), 145 (1972)
- (66) Houben-Weyl, Methoden d.organ.Chemie, 4.Aufl., Bd.8, 101 (1952)
- (67) I. Fells, E.A. Moelwyn-Hughes, J.Chem.Soc. 1959, 403
- (68) M.E. Hill, J.Org.Chem. 25, 1115 (1960)
- (69) R.K. Taylor, J.Am.Chem.Soc. 75, 2521 (1953)
- (70) V.V. Korshak et al., Chem.Abstr. 1948, 3721
- (71) M.L. Hair, W. Hertl, J.Phys.Chem. 77, 2070 (1973)
- (72) F.C. Whitmore, F.A. Karnatz, J.Am.Chem.Soc. 60, 2536 (1938)
- (73) D. Libermann, Nature 160, 903 (1947)
- (74) J. Colonge, G. Pölane, Bl.Soc.Chim.Fr. 1955, 954
- (75) A.M. Ward, Org.Synth.Coll. Vol.II, 159 (1943)
- (76) K. Unger, K. Berg, E. Gallei, Kolloid Z. 234, 1108 (1969)
- (77) I.E. Cooper, L.E. Sutton, Trans.Faraday Soc. 35, 505 (1939)

- (78) H. Spandau, E. Brunneck, Z.Anorg.Allg.Ch. 278, 197 ff. (1955)
- (79) J.H. Saylor, J.Am.Chem.Soc. 59, 1712 (1937)
- (80) E.K. Plyler, D. Williams, Phys.Rev. 49, 215 (1936)
- (81) H.G. Silver, J.L. Wood, Spectrochim.Acta 19, 787 (1963)
- (82) M.L. Josien et al., Compt.Rend. 246, 1418 (1958)
- (83) R. Foster, Organic Charge-Transfer-Complexes, Academic Press, London, New York (1969)
- (84) H.P. Boehm, M. Schneider, F. Arendt, Z.Anorg.Allg.Chem. 320, 43 (1963)
- (85) C.G. Armistead et al., J.Phys.Chem. 73, 3947 (1969)
- (86) K. Berg, K. Unger, Kolloid-Z. 246, 682 (1971)
- (87) A. Stock, Ber. 56, 986 (1923)
- (88) L. Gattermann, Ber. 22, 186 (1898)
- (89) W.C. Schumb, Chem.Rev. 31, 587 (1942)
- (90) A. Stock, C. Somiesky, Ber. 49, 111 (1916)
- (91) G. Fritz, Z.Anorg.Allg.Chem. 280, 134 (1955)
- (92) C. Friedel, A. Ladenburg, Lieb.Ann. 143, 118 (1867)
- (93) A. Stock, F. Zeidler, Ber. 56, 986 (1923)
- (94) E. Wiberg, E. Amberger, Hydrides, 572, Elsevier Publ. Comp., Amstd., Lndn. N.Y. (1971)
- (95) Al. Weiss, Ar. Weiss, Z.Anorg.Allg.Chem. 276, 95 (1954)
- (96) K. Hamann, Die angewandte Makromolekulare Chemie 34, 81 (1973)
- (97) W. Noll, Chemie und Technol.d.Silicone, 33 ff., Verlag Chemie, Weinheim (1960)
- (98) R.N. Haszeldine, Angew.Chemie 66, 693 (1954)
- (99) G.A. Dalin, Plax Corp., AP 2405019 (1943)
- (100) W.H. Daudt, Dow Corning, AP 271 0875 (1951)
- (101) J.L. Speier J.A. Webster, J.org.Chem. 21, 1044 (1956)
- (102) A.J. Barry et al., J.Am.Chem.Soc. 69, 2916 (1947)
- (103) C.A. Burkhard, R.H. Kriebel, J.Am.Chem.Soc. 69, 2687 (1947)
- (104) E.W. Pietrusza et al., J.Am.Chem.Soc. 70, 484 (1948)
- (105) J.L. Speier et al., J.Am.Chem.Soc. 78, 2278 (1956)
- (106) A.J. Barry, Dow Corning, AP 2626266 (1948)
- (107) K. Moedritzer, J.R. Van Wazer, Inorg.Chem. 3, 268 (1964)
- (108) K. Stokland, Kong.Norske Vidensk.Forh. 12, 122 (1916)

- (109) A. Stock, C. Somiesky, Ber. 49, 111 (1916)
- (110) H.J. Emeléus, C. Reid, J.Chem.Soc. 1939, 1021
- (111) T.R. Hogness, T.L. Wilson, W.C. Johnson, J.Am.Chem. Soc. 58, 108 (1936)
- (112) A.E. Finholt, A.C. Bond, K.E. Wilzbach, J.Am.Chem.Soc. 69, 2692 (1947)
- (113) I. Barin, O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y. (1973)
- (114) J. Ogier, Ann.Chem.Phys. 20, 33 (1880)
- (115) R. Brdička, Grundlagen der physikal. Chemie, 11.Aufl., 382 ff., Verl.d.Wissensch., Berlin (1972)
- (116) A.F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch d.anorg.Chemie, 70.Aufl., 46 ff., de Gruyter, Berlin (1964)
- (117) K. Hartl, Univ. München, persönl. Mitteilung (1973)
- (118) K. Kaesaki, K. Senzaki, I. Tsuchija, J.Colloid Sci. 19, 144 (1964)
- (119) M. Folman, D.J.C. Yates, Trans.Faraday Soc. 54, 1684, (1958)
- (120) W. Stöber, G. Bauer, K. Thomas, Ann.Chem. 604, 104 (1957)
- (121) G. Bauer, W. Stöber, Kolloid-Z. 160, 142 (1959)
- (122) H. Deuel, J. Wartmann et al., Helv.Chim.Acta 42, 1160 (1959)
- (123) R.S. McDonald, J.Phys.Chem. 62, 1175 (1958)
- (124) E. Borello, A. Zecchina, C. Morterra, J.Phys.Chem. 71, 2938 (1967)
- (125) C. Morterra, M.J.D. Low, J.Phys.Chem. 73, 321, 327 (1969)
- (126) R.G. Azrak, C.L. Angell, J.Phys.Chem. 77, 3048 (1973)
- (127) L.D. Belyahova, A.V. Kiselev, Zhur.Fiz.Khim. 33, 1534 (1959), aus Chem.Abstr. 54, 8213 (1960)
- (128) K. Vieböck, A. Schwappach, Ber. 68, 2818, 3207 (1930)
- (129) Organikum, S. 234 ff., Verl.d.Wissensch., 5.Aufl., Berlin (1965)
- (130) Beilsteins Handbuch der organ.Chemie, 3.Erg.werk, 179 ff., 4.Aufl. (1963)
- (131) R.G. Jenne-Baumann, Dissertation, Univ. Heidelberg (1968)
- (132) M. Rauscher, Univ. München, persönl. Mitteilung (1975)
- (133) R. Caillat, Ann.Chim. 20, 367 ff., (1945)
- (134) A. Gautier, P. Clausmann, Compt.rend. 157, 176 (1913)

- (135) W.K. van Haagen, E.F. Sinith, J.Am.Chem.Soc. 33, 1504 (1911)
- (136) K. Holm, Chem.Fabrik 11, 209 (1938)
- (137) L. Boucher, W. Fischer, Z.Anorg.Chem. 207, 61 (1932)
- (138) J. Fischer, W. Jaencker, Z.angew.Chem. 42, 811 (1929)
- (139) W. Luchsinger, Dissertation, TH Breslau (1935)
- (140) M. Meslans, Bull.soc.chim.Fr. 15, 391 (1896)
- (141) H. Moissan, P. Lebeau, Compt.rend. 130, 1436 ff. (1900)
- (142) T.E. Thorpe, W.Kirman, J.Chem.Soc. 61, 921 (1892)
- (143) J. Meyer, G. Schramm, Z.Anorg.Allg.Chem. 206, 24 (1932)
- (144) Gmelins Handbuch d.anorg.Chemie, Bd.5 (Fluor), 3. Erg.werk, 216, 8.Aufl. (1959)
- (145) Beilsteins Handb.d.organ.Chemie, Bd.XX, 189, 4.Aufl.(1935)
- (146) Gmelins Handbuch d.anorgan.Chemie, Bd.9 (Schwefel), 1708, 8.Aufl. (1963)
- (147) C.W. Tullock et al., J.Am.Chem.Soc. 82 539,(1960)
- (148) T.E.Thorpe, J.Am.Chem.Soc. 61, 921 (1892)
- (149) M.L. Hair, Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, 79 ff., M. Dekker Inc. N.Y. (1967)
- (150) L.H. Little, Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, London (1966)
- (151) A.V. Kiselev, V.I. Lygin, Infracrasnie Spectry poverhnostnyh soedinji, Nauka, Moskau (1972)
- (152) G. Wirzing, Naturwissenschaften 51, 211 (1964)
- (153) J.H. Anderson, K.A. Wickersheim, Surface Sci. 2, 252 (1964)
- (154) H.A. Benesi, A.C. Jones, J.Phys.Chem. 63, 179 (1959)
- (155) M.L. Hair, W. Hertl, J.Phys.Chem.73, 2372, 4269 (1969)
- (156) F.H. Van Cauwelaert, P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, J.Phys.Chem. 76, 1434 (1972)
- (157) J.A. Hockey, J.Phys.Chem. 74, 2570 (1970)
- (158) B.A. Morrow, J.A. Cody, J.Phys.Chem. 77, 91 (1970)
- (159) I.A. Brodskii, A.E. Stanevich, N.G. Yaroslavskij, Russ.J.Phys.Chem. 44, 998 (1970)
- (160) A.N. Sidorov, Optika Spektrosk. 8, 806 (1960)
- (161) V.Ya. Davydov, A.V. Kiselev, L.T. Zhuralev, Zhur.Fiz. Khim. 38, 2047 (1964)

- (162) H. Knözinger, Physikal.-Chem.Inst.d.Univ.München,
persönl. Mitteilung (1975)
- (163) L.H. Little, M.V. Mathieu, Proc.II.Intern.Congr.Catal.,
S.771, Edition Technip, Paris (1961)
- (164) V.M. Bermudez, J.Phys.Chem. 74, 3249 (1970)
- (165) S. Läufer, W. Roy, Patentanmeldung der DEGUSSA,
Frankfurt am Main (9.1.1970), Auslegeschrift
DT 2000 847 (7.6.1973)
- (166) W.D. Bascom, J.Phys.Chem. 76, 3188 (1972)
- (167) K. Ridgeway, M. Rubinstein, J.Pharm.Pharmacol. 23,
587 (1971)
- (168) G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie, Spektrophoto-
metrie, Berlin (1962)
- (169) N.W. Cant, L.H. little, Canad.J.Chem. 42, 802 (1964)
- (170) N.W. Cant, L.H. Little, Canad.J.Chem. 43, 1152 (1965)
- (171) G.A. Galkin, A.V. Kiselev, V.I. Lygin, Trans.Faraday
Soc. 60, 431 (1964)
- (172) J.A. Cusumano, M.J.D. Low, J.Phys.Chem. 74, 1950 (1970)
- (173) V.N. Abramov, A.V. Kiselev, V.I. Lygin, Zh.fiz.Khim.
37, 2783 (1963)
- (174) T.H. Elmer, US Pat. 2,982,053 und J.Phys.Chem. 67,
2219 (1963)
- (175) B. Darlow, R.A. Ross, Nature 198, 988 (1963)
- (176) G.J. Young, J.Colloid Sci. 13, 67 (1958)
- (177) H.P. Boehm, Angew.Chemie 78, 617 (1966)
- (178) H.P. Boehm, Kolloid Z. und Z. Polymere 227, 17 (1968)
- (179) C.H. Giles, I.A. Easton, A.S. Trivedi, J.Appl.Chem. 19,
18 (1969)
- (180) S. Eulig, Dissertation, Univ. Heidelberg (1970)
- (181) Organikum, S.459 ff., Verl.d.Wissensch., 5.Aufl.,
Berlin (1965)
- (182) T.G. Lamond, J.E. Metcalfe, P.L. Walker jr., Carbon 3,
59 (1965)
- (183) H.P. Boehm, Univ. München, persönl. Mitteilung (1975)

LEBENS LAUF

zur Person:

Name: Klaus Janßen
Familienstand: verheiratet seit 30.8.1968 mit
Jutta Janßen geb. Böhmert
Tochter Jessica, geb. am 28.7.1974
Geburtsdatum: 24.10.1943
Geburtsort: Gleiwitz (Oberschlesien)
Eltern: Obering. Heinrich Janßen und
Else Janßen geb. Jacobi

Ausbildung:

Ostern 1950 - Volksschulen in Frankfurt,
Ostern 1954 Recklinghausen, Wanne-Eickel

Ostern 1954 - Hittorf-Gymnasium
Ostern 1955 in Recklinghausen

Ostern 1955- Hohe Landesschule,
Ostern 1963 Gymnasium für Jungen in Hanau
Abschluß: Abitur

SS 63 - WS 66/67 Chemiestudium
Justus-Liebig-Universität
Gießen
Diplom-Vorprüfung: 31.10.1966

SS 67 - 15.11.1970 Chemiestudium
Ruprecht-Karl-Universität
Heidelberg
Diplom-Hauptprüfung: 10.6.1970
Diplomarbeit: Versuche zur chemischen
Veränderung von Aerosil-
Oberflächen

15.11.1970 - Verwalter einer wissenschaftlichen
14.11.1974 Assistentenstelle am Institut für
Anorganische Chemie der Universität
München

15.11.1974 - wissenschaftliche Hilfskraft am
31.8.1975 Institut für Anorganische Chemie
der Universität München

